

532,140
20 APR 2005

Rec'd PCT/PTO

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2004年5月21日 (21.05.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/041774 A1

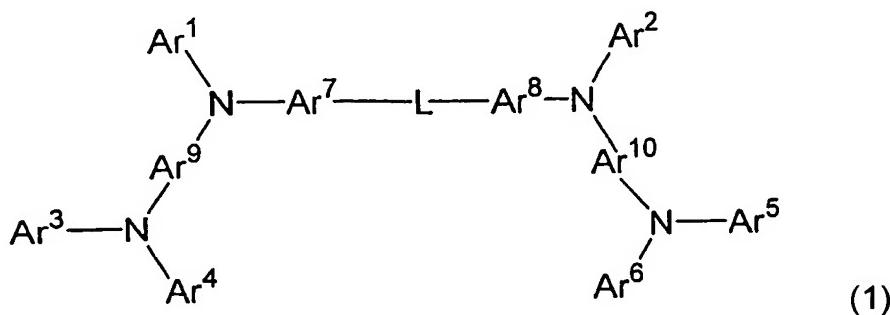
- (51) 国際特許分類⁷: C07C 211/58, C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012977
- (22) 国際出願日: 2003年10月9日 (09.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-322545 2002年11月6日 (06.11.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 川村 久幸
- (KAWAMURA, Hisayuki) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 細川 地潮 (HOSOKAWA, Chishio) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): CN, IN, KR, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: AROMATIC AMINE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT EMPLOYING THE SAME

(54) 発明の名称: 芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子



(1)

(57) Abstract: An aromatic amine derivative represented by the following general formula (1); and an organic electroluminescent element which has at least one thin organic layer containing either the aromatic amine derivative alone or a mixture of the derivative. The element has a high luminescent efficiency even at a low voltage and retains a long life. It can emit blue light even at high temperatures. (1) (In the formula, Ar¹ and Ar² each is naphthyl, etc.; Ar³ to Ar⁶ each is phenyl, naphthyl, phenanthryl, etc.; Ar⁷ to Ar¹⁰ each is 1,4-phenylene, etc.; and L is a single bond, etc.; provided that they satisfy the requirement (1) and/or (2): (1) at least one of Ar³ to Ar⁶ is a fused aryl having 10 to 50 nucleus carbon atoms and (2) at least either of Ar¹ and Ar² is a fused aryl having 12 to 50 nucleus carbon atoms.)

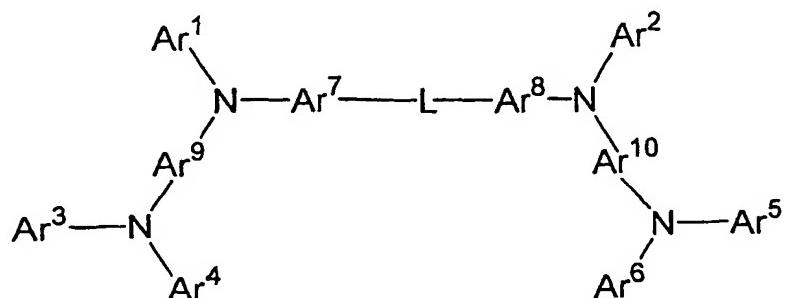
[続葉有]

WO 2004/041774 A1



(57) 要約:

下記一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体、並びに有機薄膜層の少なくとも1層に前記芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有し、低電圧で高い発光効率、長寿命を維持しつつ、高温下でも青色発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子。



(1)

(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^2$ はナフチル基等、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^6$ はフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基等、 $\text{Ar}^7 \sim \text{Ar}^{10}$ は1,4-フェニレン基等である。Lは単結合等である。ただし、①及び/又は②の条件を満たす。① $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^6$ のうち少なくとも一つは核炭素数10～50の縮合アリール基。② $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^2$ のうち少なくともひとつは核炭素数12～50の縮合アリール基)

明細書

芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は、芳香族アミン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、さらに詳しくは、低電圧で高い発光効率、長寿命を維持しつつ、高温下でも青色発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子、及びそれを実現する芳香族アミン誘導体に関するものである。

背景技術

有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告（C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Applied Physics Letters*, 51巻、913頁、1987年等）がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tangらは、トリス（8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム）を発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めることが挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の2層型、又は正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の

工夫がなされている。

このような有機EL素子に用いられる正孔注入材料としては、例えば、特開平9-301934号公報に高分子量芳香族アミン化合物が開示され、国際公開98/30071号公報にトリアリールアミン多量体開示され、特開2000-309566号公報にフェニレンジアミン誘導体が開示されている。これらの化合物はいずれもイオン化ポテンシャルが小さいために、陽極から正孔が注入されやすく、しかも特開平4-308688号公報に開示されているようなスターバーストアミン誘導体よりも正孔移動度が高く、正孔注入材料として好適であった。

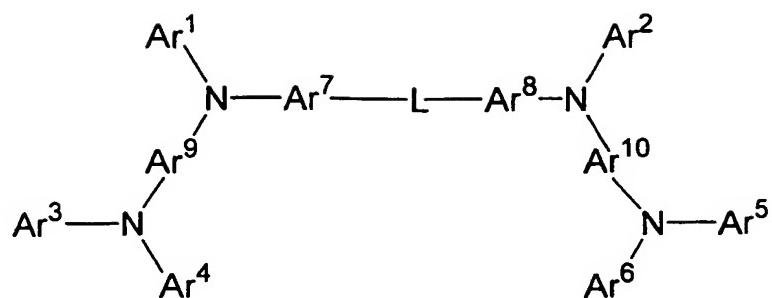
しかしながら、これらの正孔注入材料を用いた有機EL素子は、耐熱性が十分ではなく、特に130℃を超えると青色発光を維持できず、耐熱性が要求される車載用途には不向きだった。

発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、低電圧で高い発光効率、長寿命を維持しつつ、高温下でも青色発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子、及びそれを実現する芳香族アミン誘導体を提供することを目的とする。

本発明者らは、前記目的を達成するために、銳意研究を重ねた結果、下記一般式(1)で表される特定の構造を有する新規な芳香族アミン誘導体を有機EL素子用材料として用い、特に正孔注入材料として用いると、前記の目的を達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される新規な芳香族アミン誘導体を提供するものである。



(1)

(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^2$ は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数 10 ~ 50 の縮合したアリール基、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^6$ は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 のアリール基、 $\text{Ar}^7 \sim \text{Ar}^{10}$ は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基であり、 Ar^7 と Ar^8 の置換基が環を形成してもよい。

L は、単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ~ 50 のヘテロアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキレン基又は置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 50 のアルキリデン基である。

ただし、①及び／又は②の条件を満たす。

- ① $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^6$ のうち少なくともひとつは、置換もしくは無置換の核炭素数 10 ~ 50 の縮合したアリール基。
- ② $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^2$ のうち少なくともひとつは、置換もしくは無置換の核炭素数 12 ~ 50 の縮合したアリール基。)

また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機EL素子を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の芳香族アミン誘導体は、上記一般式（1）で表される化合物からなるものである。

一般式（1）において、Ar¹～Ar²は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合したアリール基である。具体的には、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基等が挙げられ、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、フルオランテニル基が好ましい。

Ar³～Ar⁶は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、フル

オランテニル基等が挙げられ、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基が好ましい。

$\text{Ar}^7 \sim \text{Ar}^{10}$ は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリーレン基である。具体的には、1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフチレン基、1, 4-アントラセニレン基、9, 10-アントラセニレン基等が挙げられ、1, 4-フェニレン基が好ましい。

また、 Ar^7 と Ar^8 の置換基が環を形成していてもよく、例えば、飽和5員環、飽和5員環などが挙げられ、環を形成する置換基としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ジフェニルメタン-2, 2'-ジイソジル基、ジフェニルエタン-3, 3'-ジイソジル基、ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソジル基等が挙げられる。

しは、単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のヘテロアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキレン基又は置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルキリデン基である。

核炭素数6～50のアリーレン基としては、例えば、1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフチレン基、1, 4-アントラセニレン基、9, 10-アントラセニレン基等が挙げられ、1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフチレン基が好ましい。

核炭素数5～50のヘテロアリーレン基としては、例えば、ピローリレン基、フラニレン基、チオフェニレン基、シローリレン基、ピリジレン基、イミダゾリレン基、ピリミジレン基、カルバゾリレン基、セレノフェニレン基、オキサジアゾリレン基、トリアゾーリレン基等が挙げられ、チオフェニレン基、カルバゾリ

レン基が好ましい。

置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、s-ブチレン基、イソブチレン基、t-ブチレン基、n-ペンチレン基、n-ヘキシレン基、n-ヘプチレン基、n-オクチレン基、ヒドロキシメチレン基、1-ヒドロキシエチレン基、2-ヒドロキシエチレン基、2-ヒドロキシイソブチレン基、1, 2-ジヒドロキシエチレン基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピレン基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピレン基、クロロメチレン基、1-クロロエチレン基、2-クロロエチレン基、2-クロロイソブチレン基、1, 2-ジクロロエチレン基、1, 3-ジクロロイソプロピレン基、1, 2, 3-トリクロロプロピレン基、プロモメチレン基、1-プロモエチレン基、2-プロモエチレン基、2-ブロモイソブチレン基、1, 2-ジブロモエチレン基、1, 3-ジブロマイソプロピレン基、1, 2, 3-トリブロモプロピレン基、ヨードメチレン基、1-ヨードエチレン基、2-ヨードエチレン基、2-ヨードイソブチレン基、1, 2-ジヨードエチレン基、1, 3-ジヨードイソプロピレン基、1, 2, 3-トリヨードプロピレン基、アミノメチレン基、1-アミノエチレン基、2-アミノエチレン基、2-アミノイソブチレン基、1, 2-ジアミノエチレン基、1, 3-ジアミノイソプロピレン基、1, 2, 3-トリアミノプロピレン基、シアノメチレン基、1-シアノエチレン基、2-シアノエチレン基、2-シアノイソブチレン基、1, 2-ジシアノエチレン基、1, 3-ジシアノイソプロピレン基、1, 2, 3-トリシアノプロピレン基、ニトロメチレン基、1-ニトロエチレン基、2-ニトロエチレン基、2-ニトロイソブチレン基、1, 2-ジニトロエチレン基、1, 3-ジニトロイソプロピレン基、1, 2, 3-トリニトロプロピレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、4-メチルシクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基等が挙げられ、メチレン基が好ましい。

炭素数2～50のアルキリデン基としては、例えば、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、ベンチリデン基、シクロベンチリデン基、シクロヘキシリデン基等が挙げられ、シクロヘキシリデン基が好ましい。

前記Ar¹～Ar¹⁰及びLの置換基としては、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキカルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基等である。

置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、フルオランテニル基等が挙げられる。

置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基の例としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル

基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナスリジニル基、2-フェナスリジニル基、3-フェナスリジニル基、4-フェナスリジニル基、6-フェナスリジニル基、7-フェナスリジニル基、8-フェナスリジニル基、9-フェナスリジニル基、10-フェナスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナスロリン-2-イル基、1, 7-フェナスロリン-3-イル基、1, 7-フェナスロリン-4-イル基、1, 7-フェナスロリン-5-イル基、1, 7-フェナスロリン-6-イル基、1, 7-フェナスロリン-8-イル基、1, 7-フェナスロリン-9-イル基、1, 7-フェナスロリン-10-イル基、1, 8-フェナスロリン-2-イル基、1, 8-フェナスロリン-3-イル基、1, 8-フェナスロリン-4-イル基、1, 8-フェナスロリン-5-イル基、1, 8-フェナスロリン-6

－イル基、1, 8-フェナ NSロリン-7-イル基、1, 8-フェナ NSロリン-9-イル基、1, 8-フェナ NSロリン-10-イル基、1, 9-フェナ NSロリン-2-イル基、1, 9-フェナ NSロリン-3-イル基、1, 9-フェナ NSロリン-4-イル基、1, 9-フェナ NSロリン-5-イル基、1, 9-フェナ NSロリン-6-イル基、1, 9-フェナ NSロリン-7-イル基、1, 9-フェナ NSロリン-8-イル基、1, 9-フェナ NSロリン-10-イル基、1, 10-フェナ NSロリン-2-イル基、1, 10-フェナ NSロリン-3-イル基、1, 10-フェナ NSロリン-4-イル基、1, 10-フェナ NSロリン-5-イル基、2, 9-フェナ NSロリン-1-イル基、2, 9-フェナ NSロリン-3-イル基、2, 9-フェナ NSロリン-4-イル基、2, 9-フェナ NSロリン-5-イル基、2, 9-フェナ NSロリン-6-イル基、2, 9-フェナ NSロリン-7-イル基、2, 9-フェナ NSロリン-8-イル基、2, 9-フェナ NSロリン-10-イル基、2, 8-フェナ NSロリン-1-イル基、2, 8-フェナ NSロリン-3-イル基、2, 8-フェナ NSロリン-4-イル基、2, 8-フェナ NSロリン-5-イル基、2, 8-フェナ NSロリン-6-イル基、2, 8-フェナ NSロリン-7-イル基、2, 8-フェナ NSロリン-9-イル基、2, 8-フェナ NSロリン-10-イル基、2, 7-フェナ NSロリン-1-イル基、2, 7-フェナ NSロリン-3-イル基、2, 7-フェナ NSロリン-4-イル基、2, 7-フェナ NSロリン-5-イル基、2, 7-フェナ NSロリン-6-イル基、2, 7-フェナ NSロリン-8-イル基、2, 7-フェナ NSロリン-9-イル基、2, 7-フェナ NSロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾ

リル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル-1-インドリル基、2-t-ブチル-3-インドリル基、4-t-ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

置換もしくは無置換のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-t-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジ

アミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。

置換もしくは無置換のアルコキシ基は、-OYで表される基であり、Yの例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基

、2-アミノイソブチル基、1,2-ジアミノエチル基、1,3-ジアミノイソプロピル基、2,3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1,2,3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1,2-ジシアノエチル基、1,3-ジシアノイソプロピル基、2,3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1,2,3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1,2-ジニトロエチル基、1,3-ジニトロイソプロピル基、2,3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1,2,3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

置換もしくは無置換のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-*t*-ブチル基、 α -ナフチルメチル基、1- α -ナフチルエチル基、2- α -ナフチルエチル基、1- α -ナフチルイソプロピル基、2- α -ナフチルイソプロピル基、 β -ナフチルメチル基、1- β -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基、1- β -ナフチルイソプロピル基、2- β -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、*p*-メチルベンジル基、*m*-メチルベンジル基、*o*-メチルベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*o*-クロロベンジル基、*p*-ブロモベンジル基、*m*-ブロモベンジル基、*o*-ブロモベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*o*-ヨードベンジル基、*p*-ヒドロキシベンジル基、*m*-ヒドロキシベンジル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、*p*-アミノベンジル基、*m*-アミノベンジル基、*o*-アミノベンジル基、*p*-ニトロベンジル基、*m*-ニトロベンジル基、*o*-ニトロベンジル基、*p*-シアノベンジル基、*m*-シアノベンジル基、*o*-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロー-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

置換もしくは無置換のアリールオキシ基は、-OY' と表され、Y' の例としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-ア

ントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基

、3-フェナスリジニル基、4-フェナスリジニル基、6-フェナスリジニル基、7-フェナスリジニル基、8-フェナスリジニル基、9-フェナスリジニル基、10-フェナスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1,7-フェナスロリン-2-イル基、1,7-フェナスロリン-3-イル基、1,7-フェナスロリン-4-イル基、1,7-フェナスロリン-5-イル基、1,7-フェナスロリン-6-イル基、1,7-フェナスロリン-8-イル基、1,7-フェナスロリン-9-イル基、1,7-フェナスロリン-10-イル基、1,8-フェナスロリン-2-イル基、1,8-フェナスロリン-3-イル基、1,8-フェナスロリン-4-イル基、1,8-フェナスロリン-5-イル基、1,8-フェナスロリン-6-イル基、1,8-フェナスロリン-7-イル基、1,8-フェナスロリン-9-イル基、1,8-フェナスロリン-10-イル基、1,9-フェナスロリン-2-イル基、1,9-フェナスロリン-3-イル基、1,9-フェナスロリン-4-イル基、1,9-フェナスロリン-5-イル基、1,9-フェナスロリン-6-イル基、1,9-フェナスロリン-7-イル基、1,9-フェナスロリン-8-イル基、1,9-フェナスロリン-10-イル基、1,10-フェナスロリン-2-イル基、1,10-フェナスロリン-3-イル基、1,10-フェナスロリン-4-イル基、1,10-フェナスロリン-5-イル基、2,9-フェナスロリン-1-イル基、2,9-フェナスロリン-3-イル基、2,9-フェナスロリン-4-イル基、2,9-フェナスロリン-5-イル基、2,9-フェナスロリン-6-イル基、2,9-フェナスロリン-7-イル基、2,9-フェナスロリン-8-イル基、2,9-フェナスロリン-10-イル基、2,8-フェナスロリン-1-イル基、2,8-フェナスロリン-3-イル基、2,8-フェナスロリン-4-イル基、2,8-フェナスロリン-5-イル基、2,8-フェナスロリン-6-イル基、2,8-フェ

ナヌスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル-1-インドリル基、4-t-ブチル-1-インドリル基、2-t-ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

置換もしくは無置換のアリールチオ基は、-SY"と表され、Y"の例としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基

、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1,

7-フェナ NSロリン-2-イル基、1, 7-フェナ NSロリン-3-イル基、
1, 7-フェナ NSロリン-4-イル基、1, 7-フェナ NSロリン-5-イル
基、1, 7-フェナ NSロリン-6-イル基、1, 7-フェナ NSロリン-8-
イル基、1, 7-フェナ NSロリン-9-イル基、1, 7-フェナ NSロリン-
10-イル基、1, 8-フェナ NSロリン-2-イル基、1, 8-フェナ NSロ
リン-3-イル基、1, 8-フェナ NSロリン-4-イル基、1, 8-フェナ
NSロリン-5-イル基、1, 8-フェナ NSロリン-6-イル基、1, 8-フェ
ナ NSロリン-7-イル基、1, 8-フェナ NSロリン-9-イル基、1, 8-
フェナ NSロリン-10-イル基、1, 9-フェナ NSロリン-2-イル基、1
, 9-フェナ NSロリン-3-イル基、1, 9-フェナ NSロリン-4-イル基
、1, 9-フェナ NSロリン-5-イル基、1, 9-フェナ NSロリン-6-イ
ル基、1, 9-フェナ NSロリン-7-イル基、1, 9-フェナ NSロリン-8
-イル基、1, 9-フェナ NSロリン-10-イル基、1, 10-フェナ NSロ
リン-2-イル基、1, 10-フェナ NSロリン-3-イル基、1, 10-フェ
ナ NSロリン-4-イル基、1, 10-フェナ NSロリン-5-イル基、2, 9
-フェナ NSロリン-1-イル基、2, 9-フェナ NSロリン-3-イル基、2
, 9-フェナ NSロリン-4-イル基、2, 9-フェナ NSロリン-5-イル基
、2, 9-フェナ NSロリン-6-イル基、2, 9-フェナ NSロリン-7-イ
ル基、2, 9-フェナ NSロリン-8-イル基、2, 9-フェナ NSロリン-1
0-イル基、2, 8-フェナ NSロリン-1-イル基、2, 8-フェナ NSロ
リン-3-イル基、2, 8-フェナ NSロリン-4-イル基、2, 8-フェナ
NSロリン-5-イル基、2, 8-フェナ NSロリン-6-イル基、2, 8-フェ
ナ NSロリン-7-イル基、2, 8-フェナ NSロリン-9-イル基、2, 8-フ
ェナ NSロリン-10-イル基、2, 7-フェナ NSロリン-1-イル基、2,
7-フェナ NSロリン-3-イル基、2, 7-フェナ NSロリン-4-イル基、
2, 7-フェナ NSロリン-5-イル基、2, 7-フェナ NSロリン-6-イル

基、2, 7-フェナ NSロリン-8-イル基、2, 7-フェナ NSロリン-9-イル基、2, 7-フェナ NSロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル-1-インドリル基、4-t-ブチル-1-インドリル基、2-t-ブチル-3-インドリル基、4-t-ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基は-COOZと表され、Zの例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、プロモメチル基、1-プロモエチル

基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

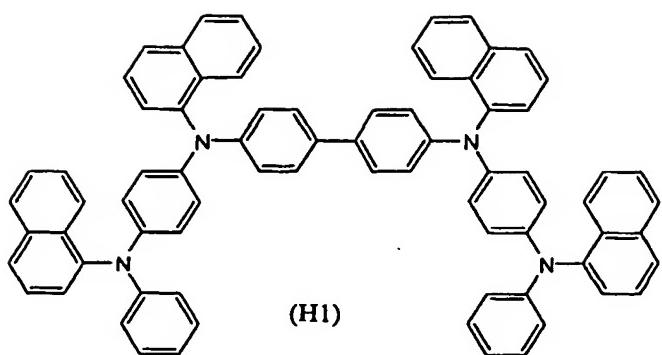
ただし、本発明の芳香族アミン誘導体は、①及び／又は②の条件を満たすことが必要である。

①Ar³～Ar⁶のうち少なくともひとつは、置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合したアリール基。

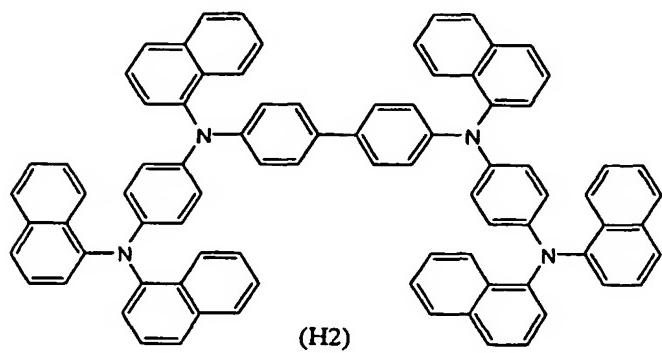
②Ar¹～Ar²のうち少なくともひとつは、置換もしくは無置換の核炭素数12～50の縮合したアリール基。

この条件を満たすことにより、芳香族アミン誘導体の構造が複雑になるため、分離しにくく化合物自体の耐久性が向上する。

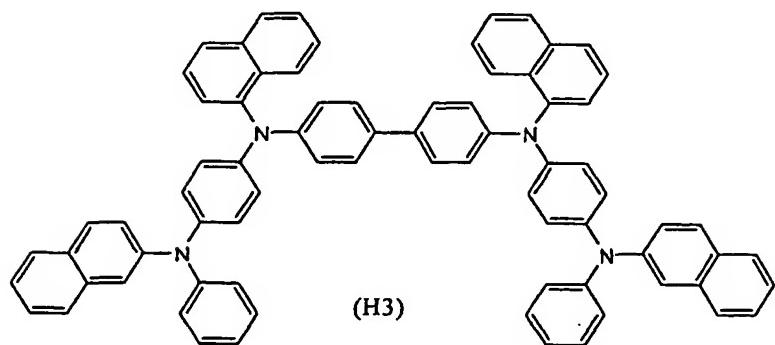
本発明の一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。なお、Meはメチル基、Etはエチル基、tBuは*t*-ブチル基、iPrはイソプロピル基を示す。



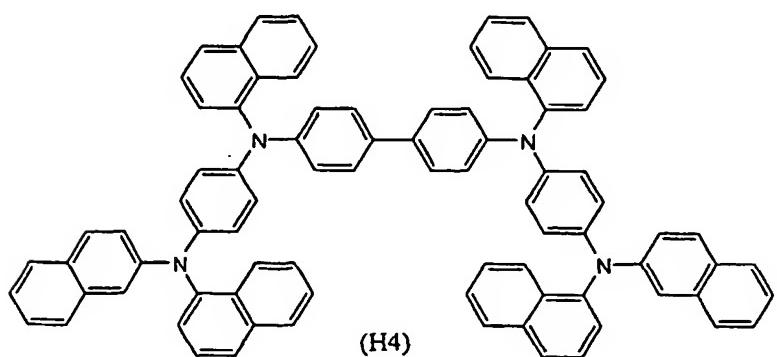
(H1)



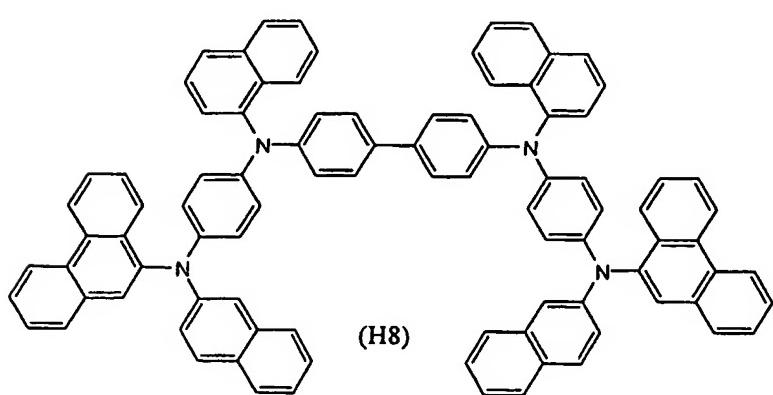
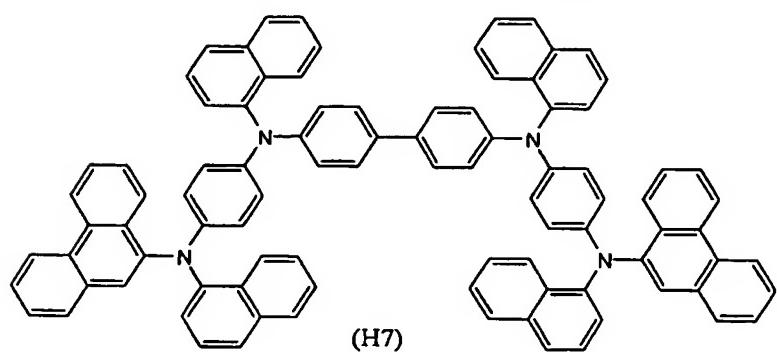
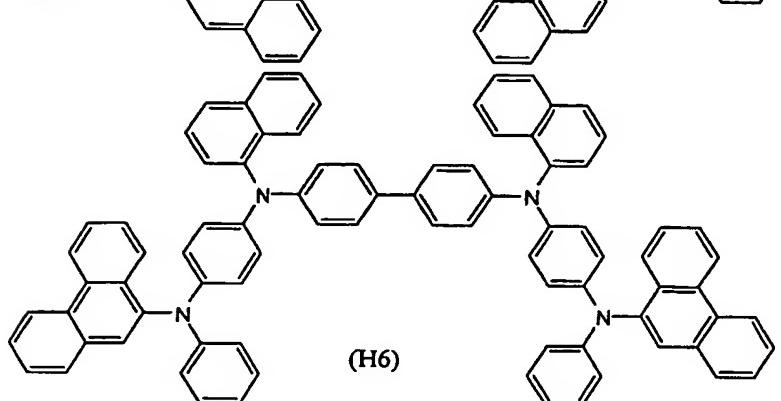
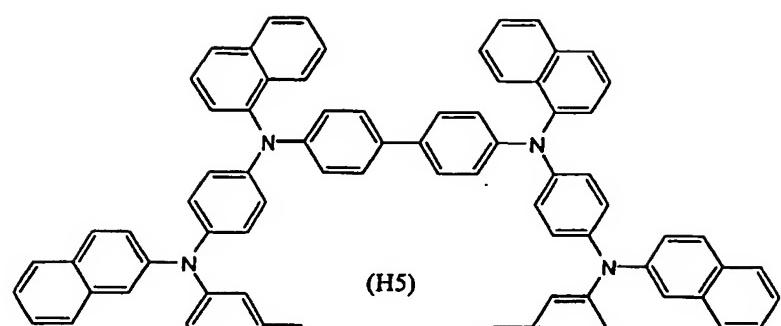
(H2)

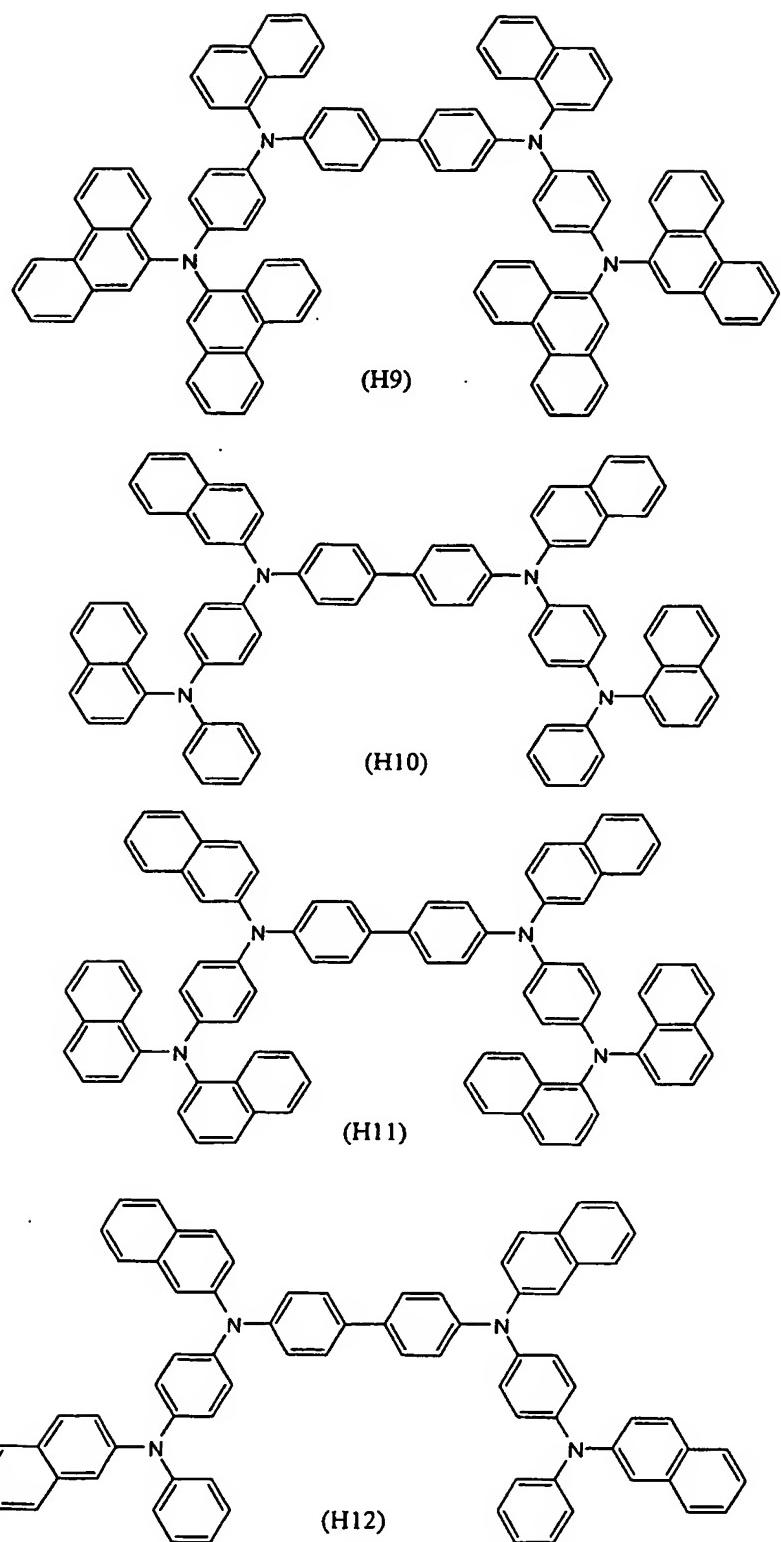


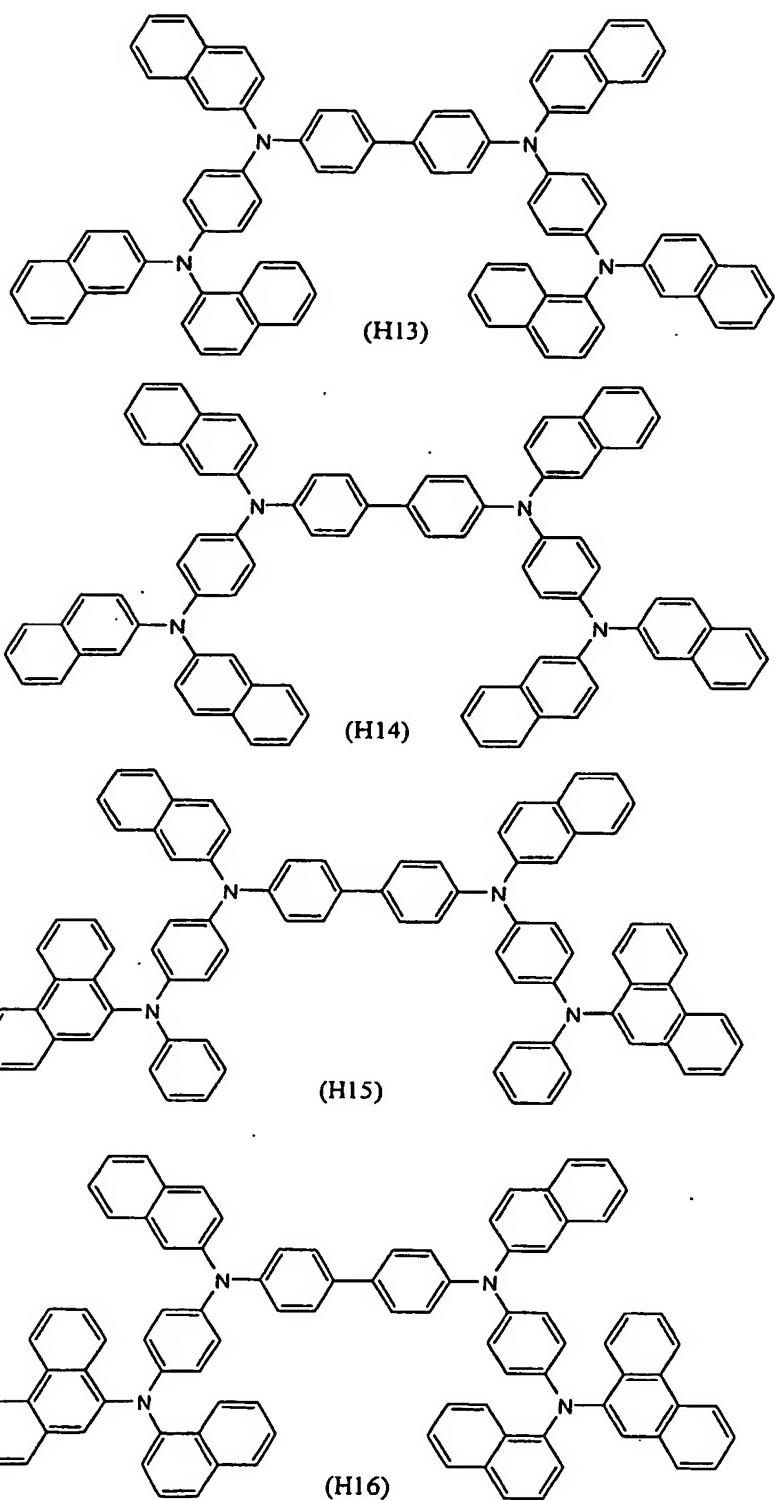
(H3)

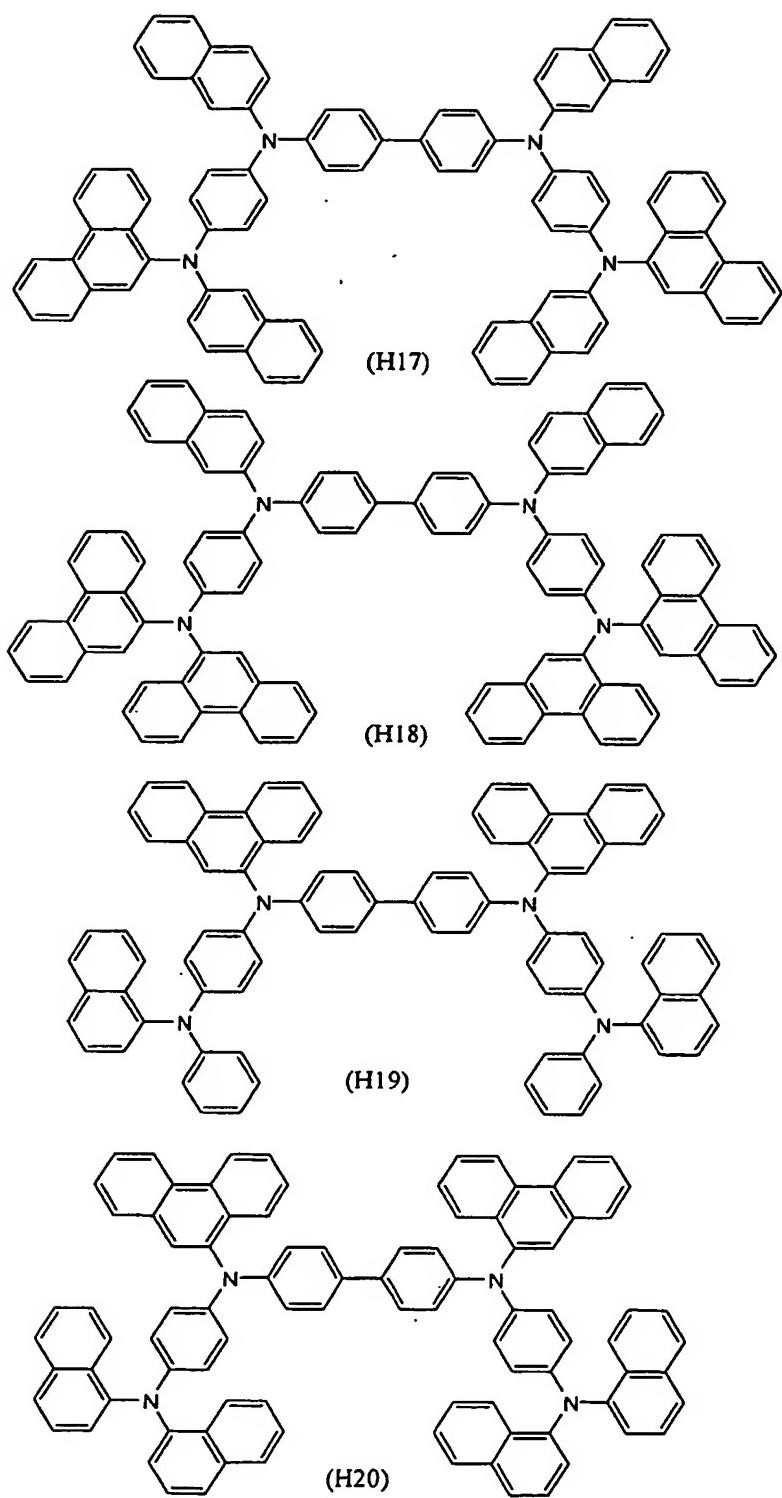


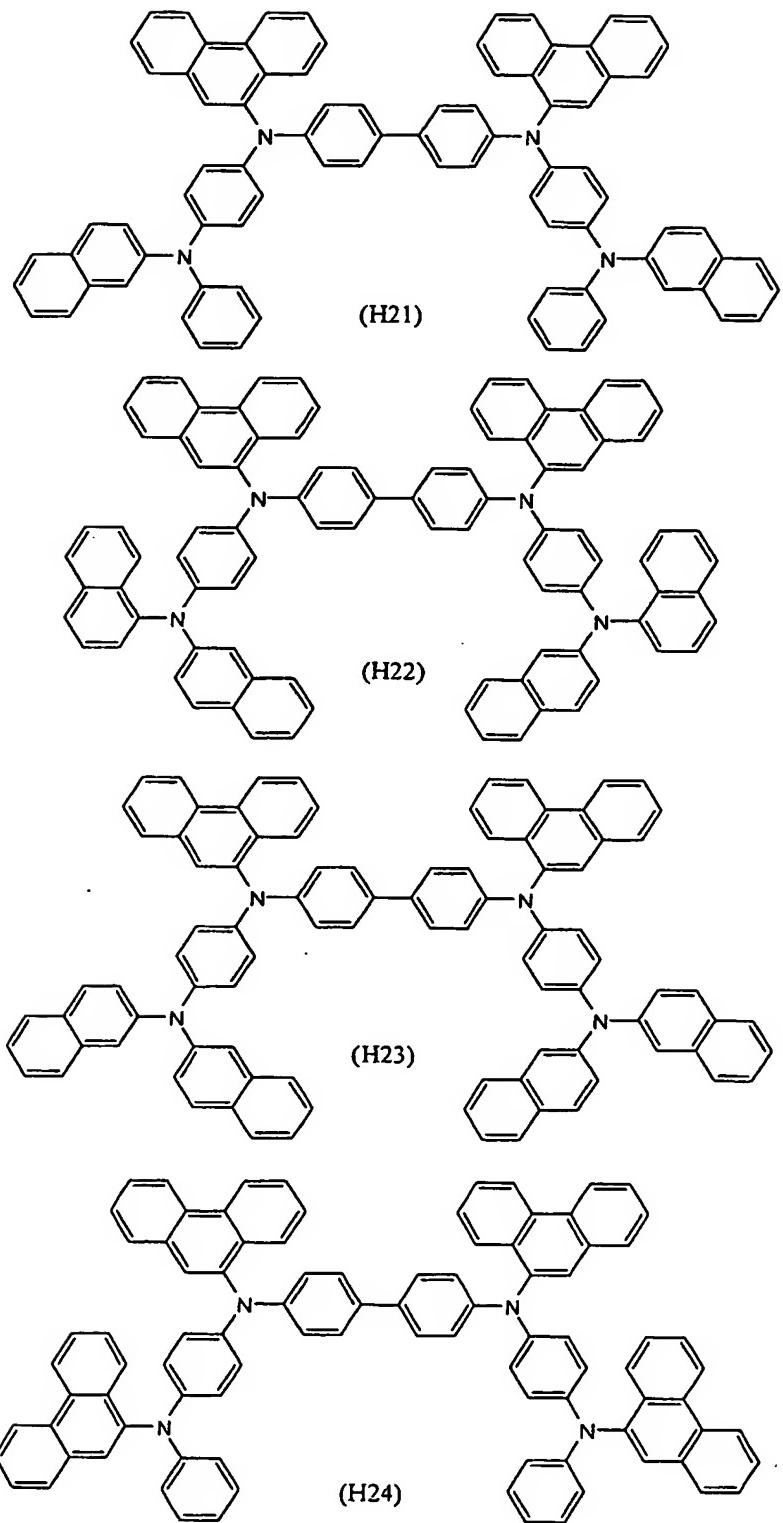
(H4)

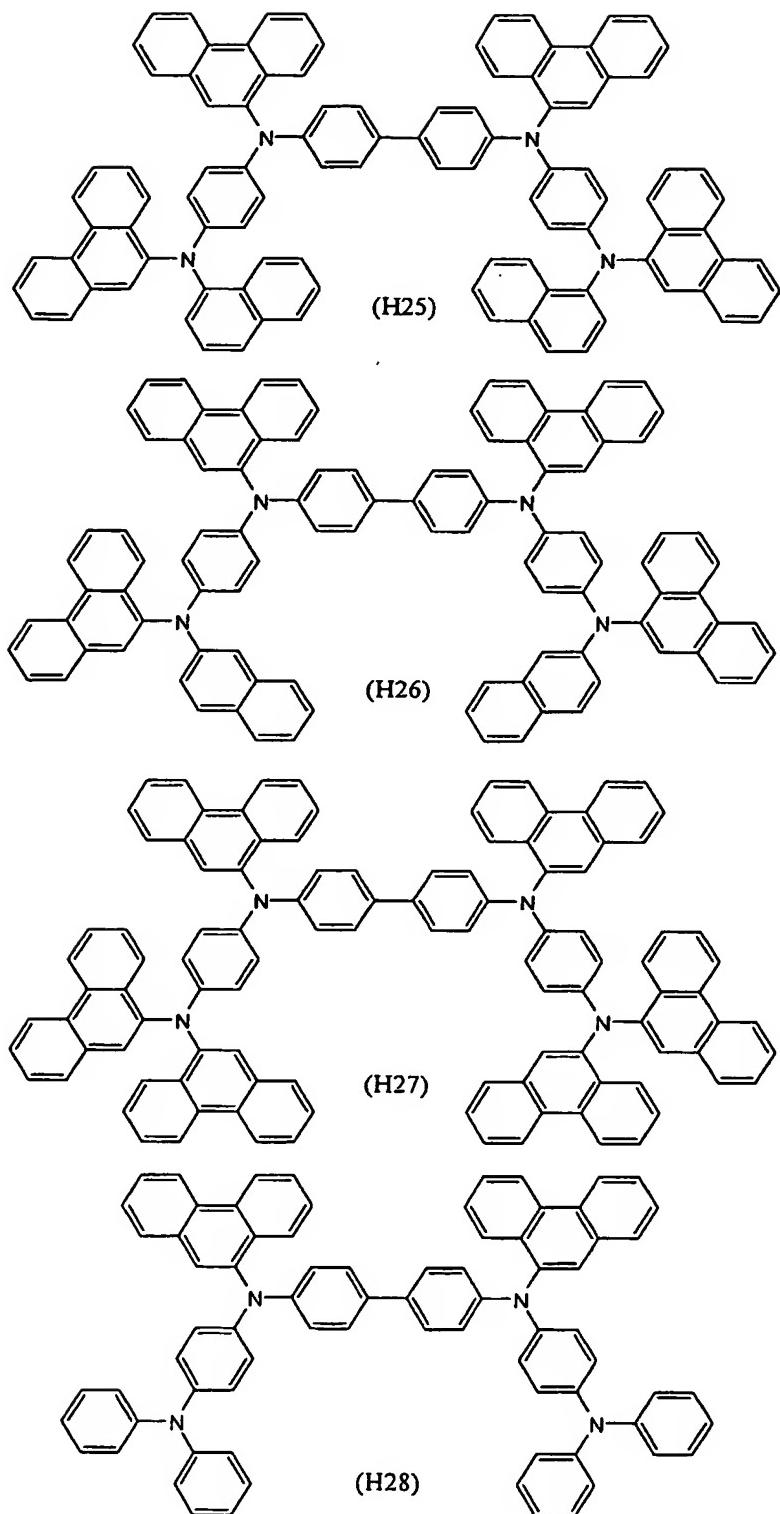


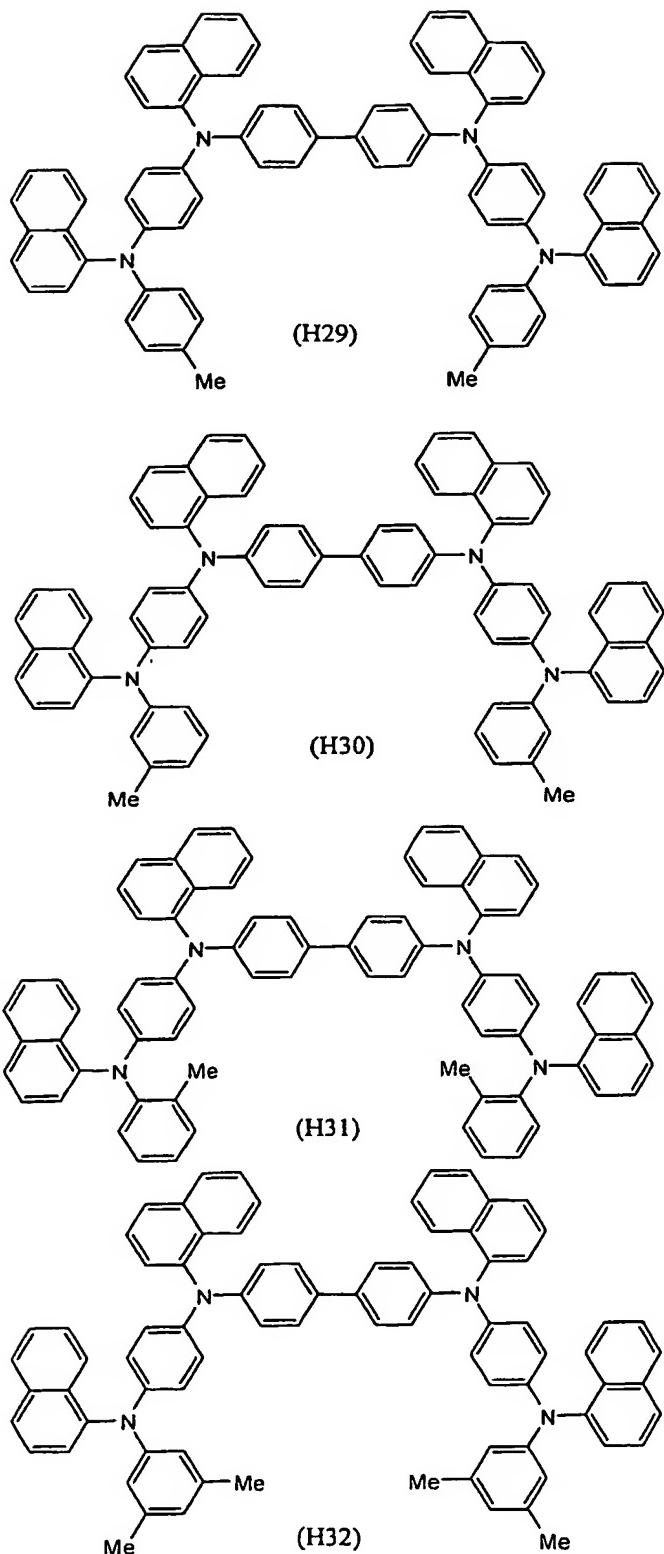


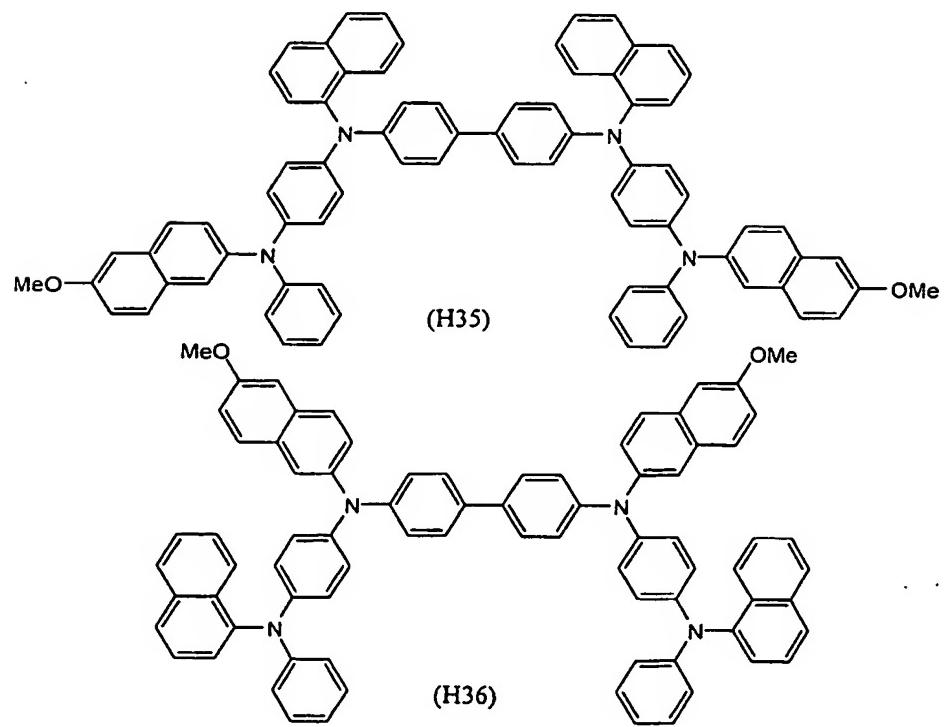
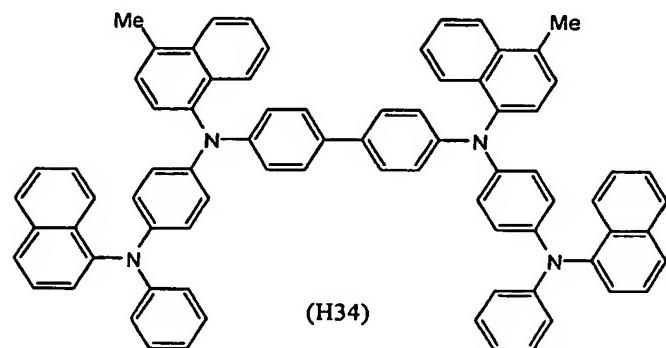
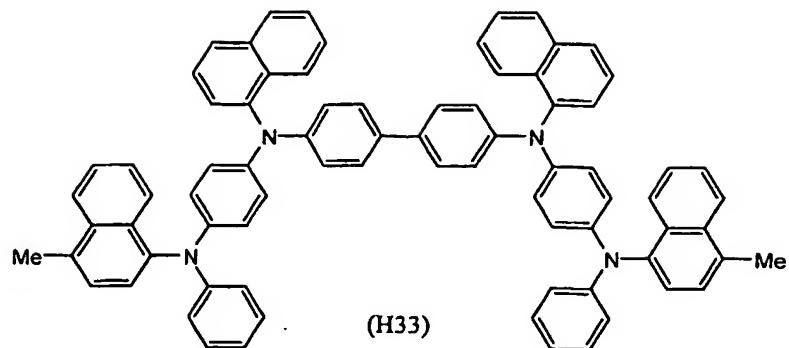


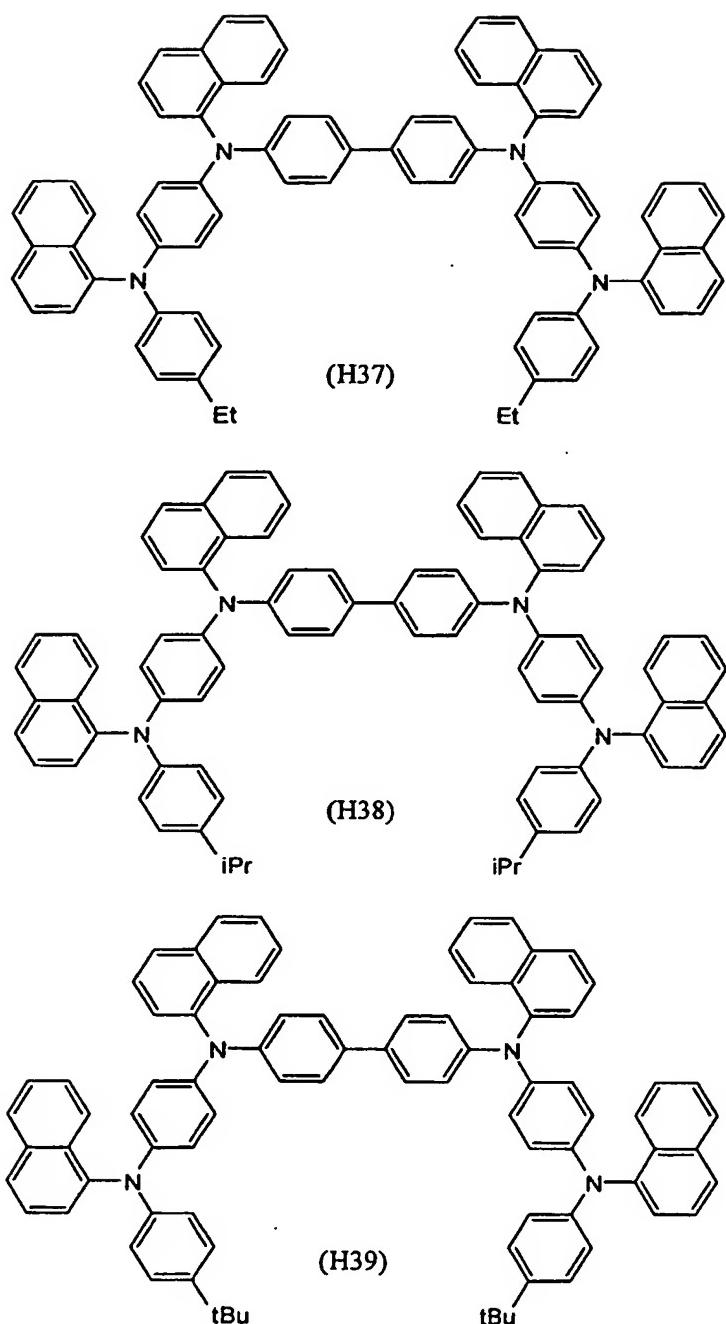


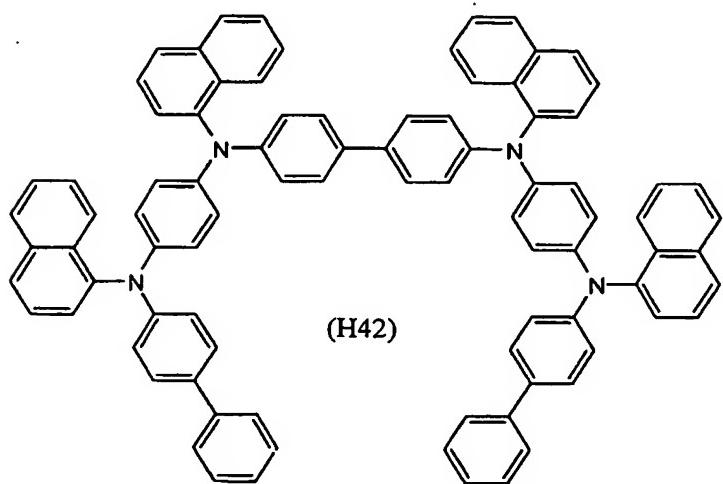
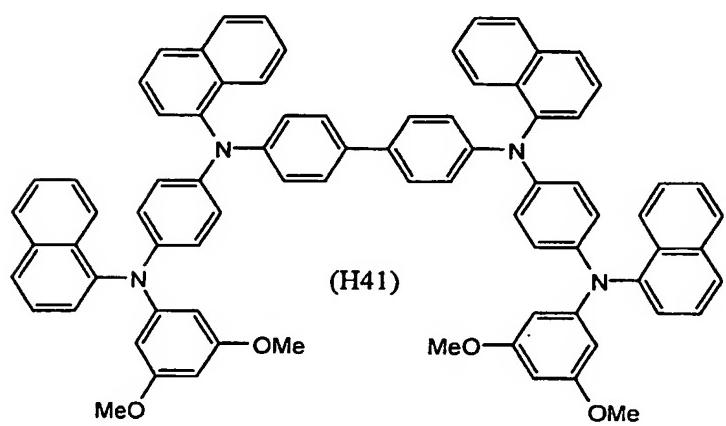
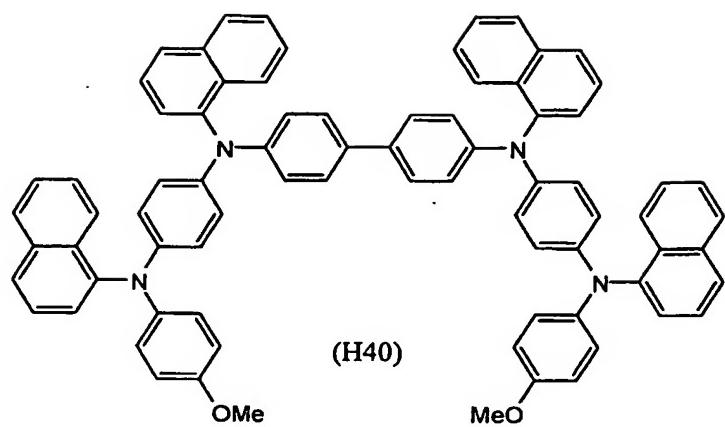


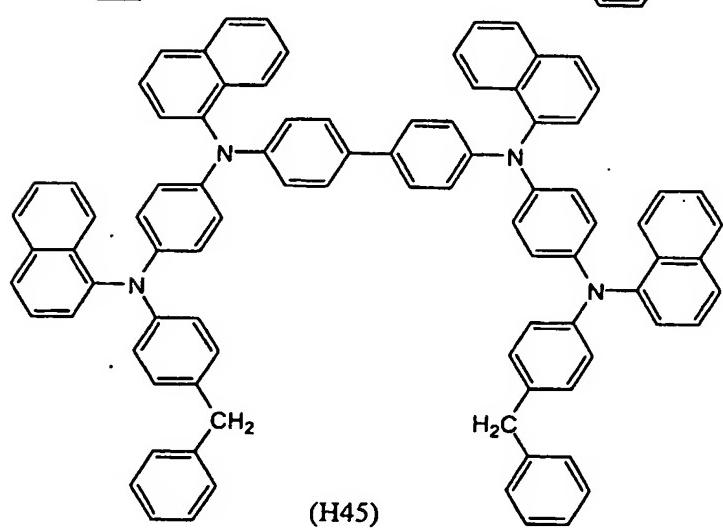
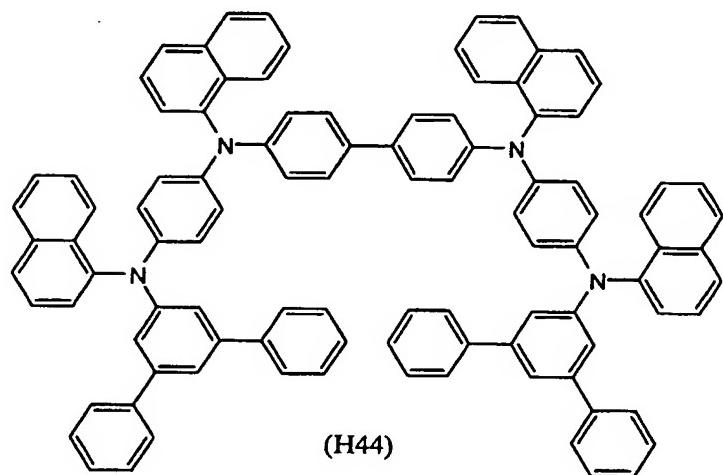
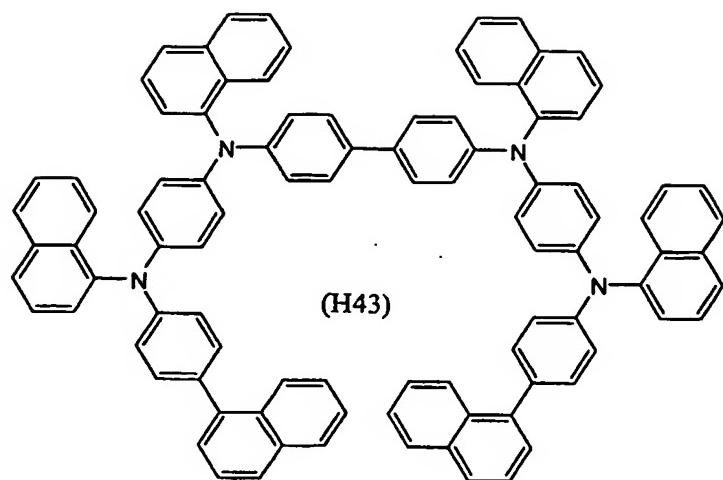


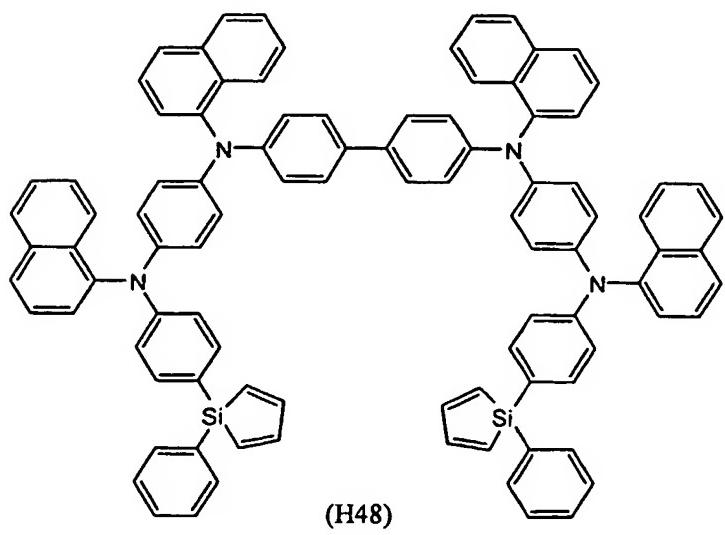
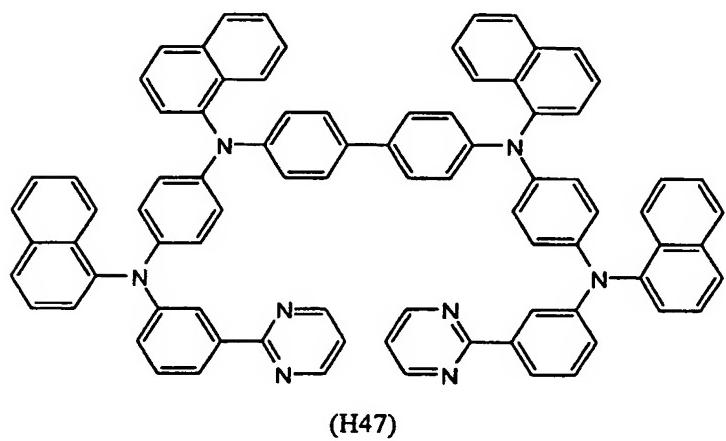
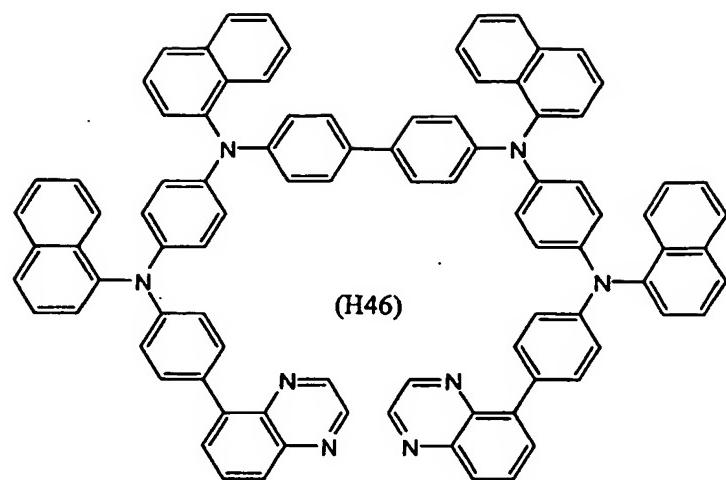


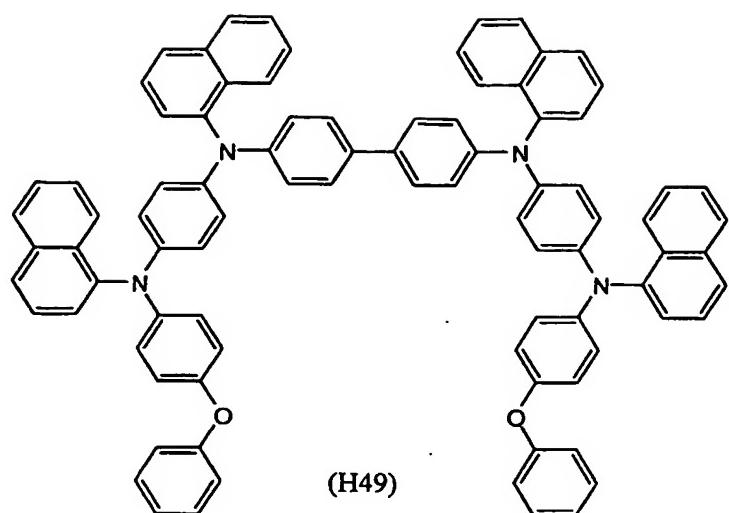




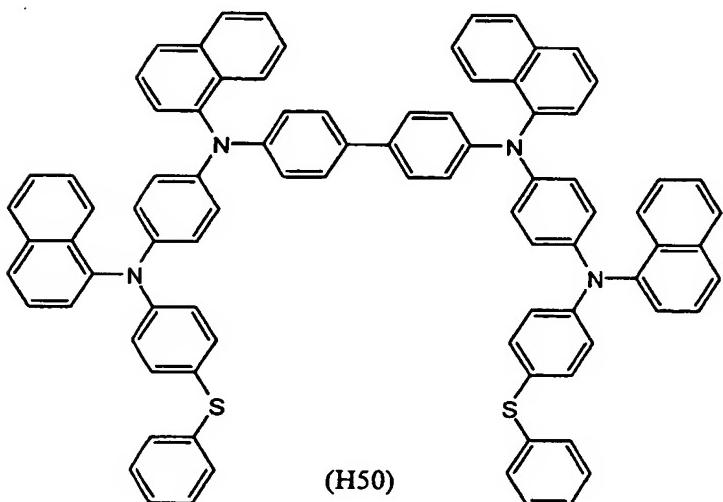




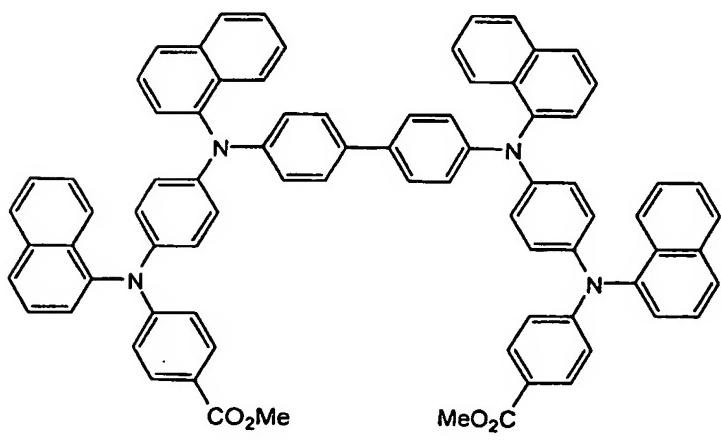




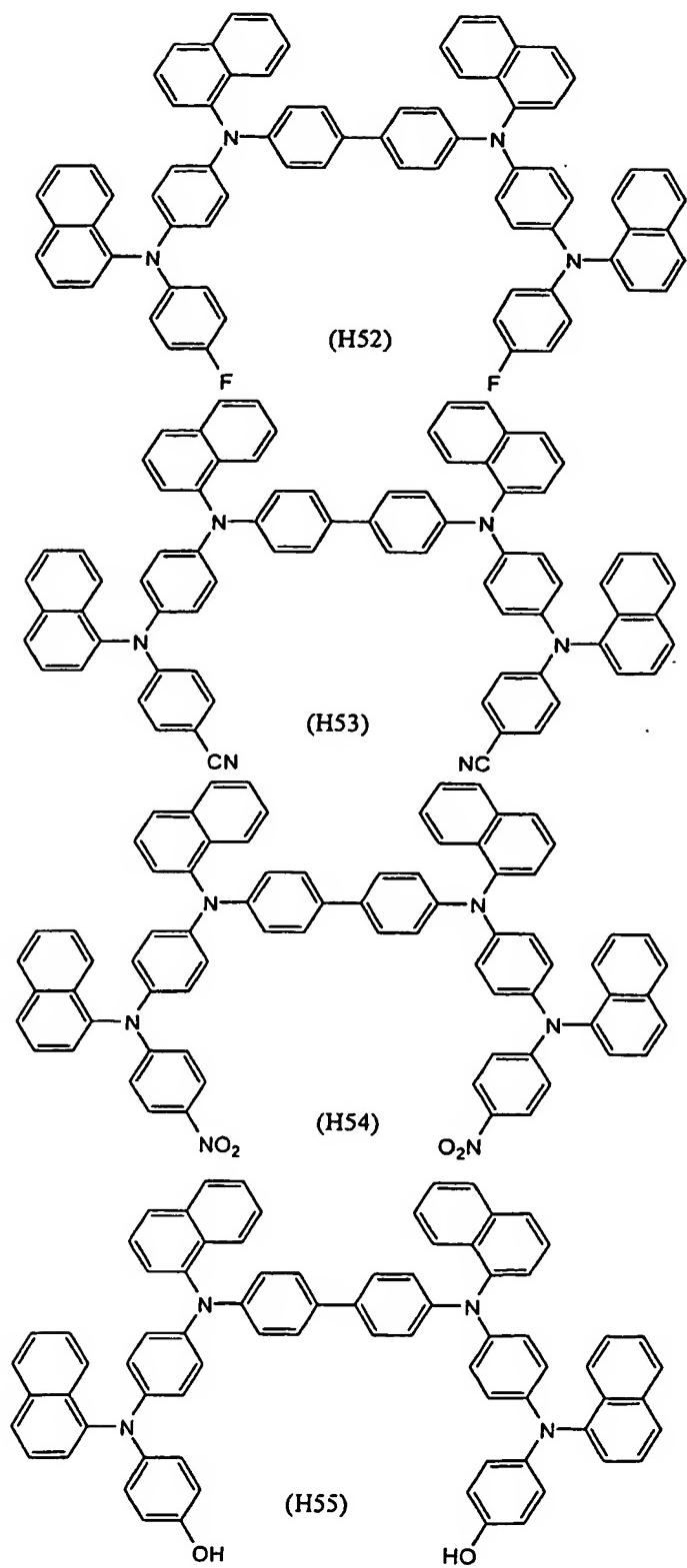
(H49)

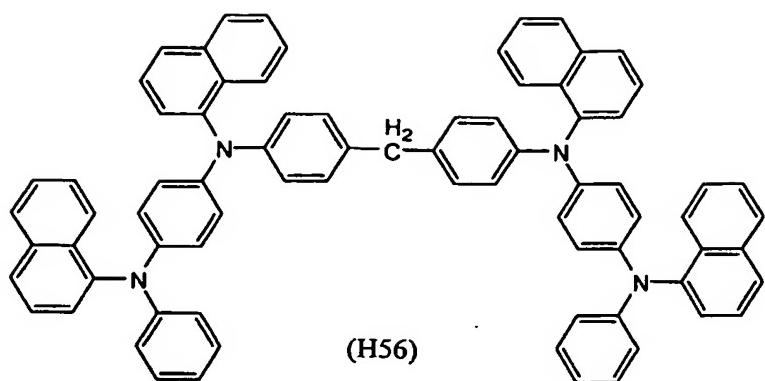


(H50)

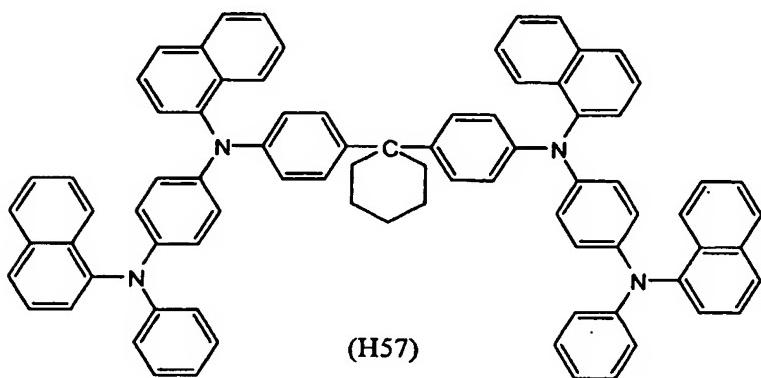


(H51)

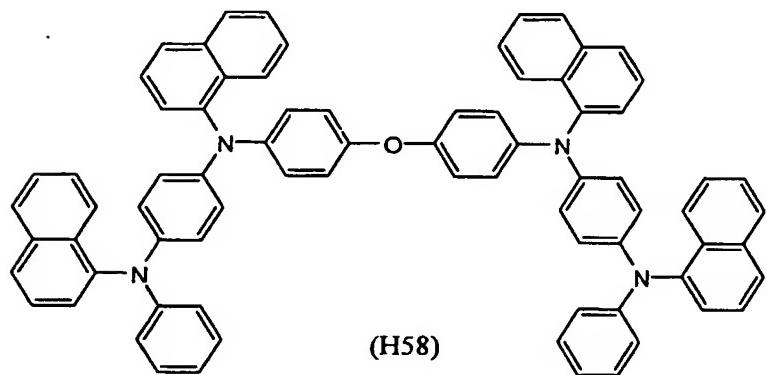




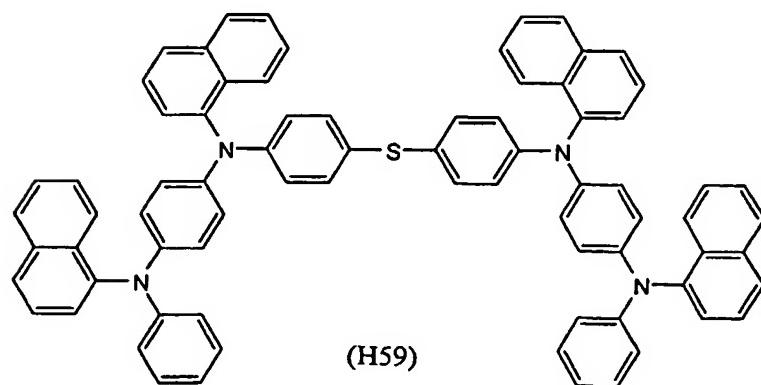
(H56)



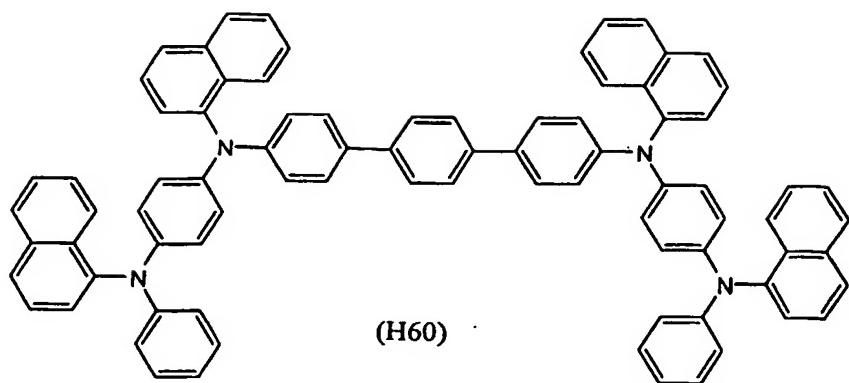
(H57)



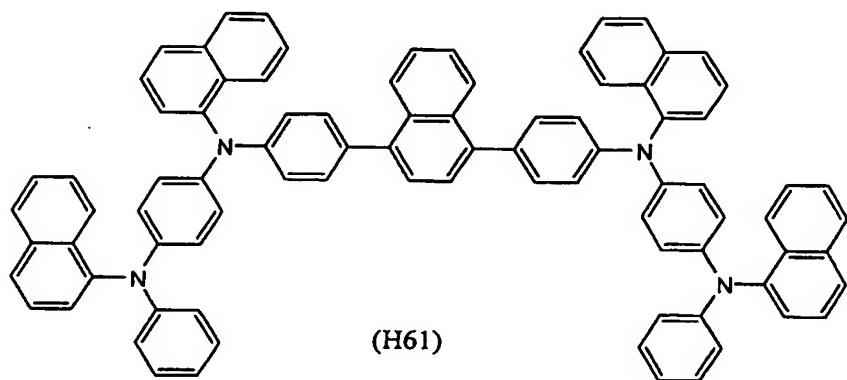
(H58)



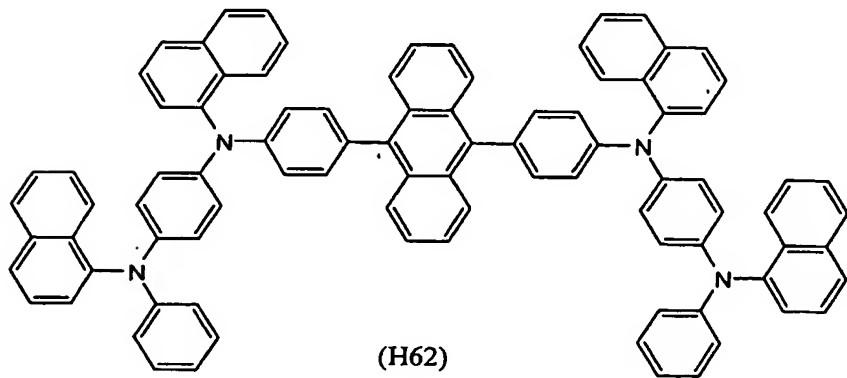
(H59)



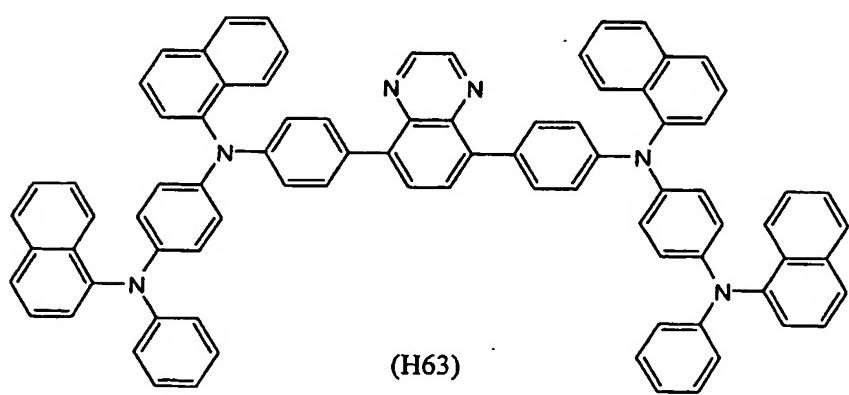
(H60)



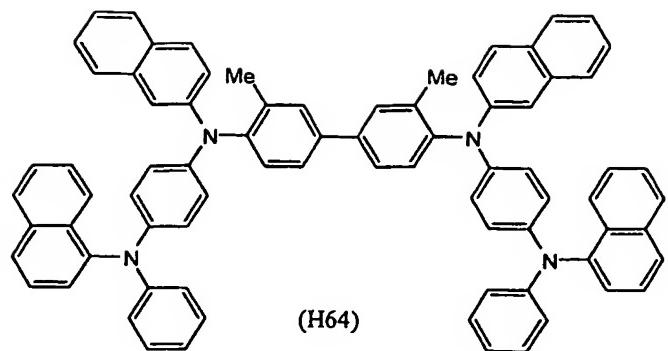
(H61)



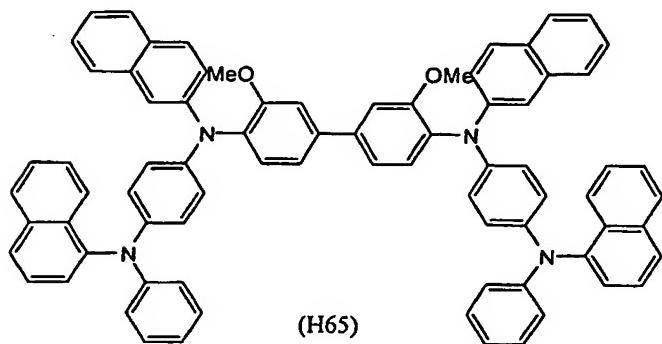
(H62)



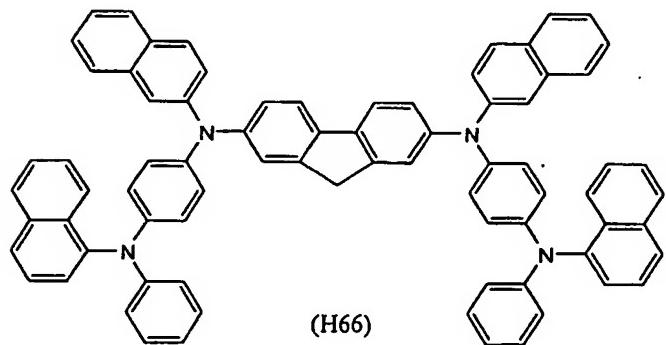
(H63)



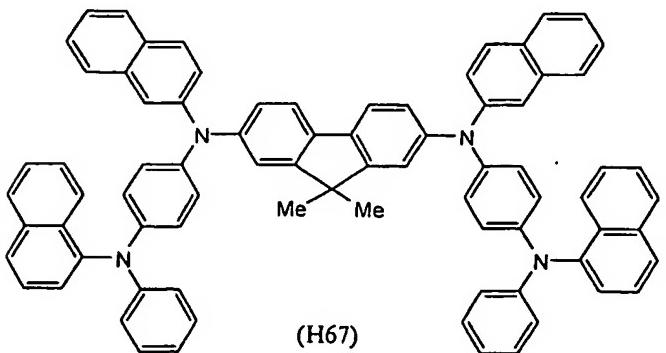
(H64)



(H65)

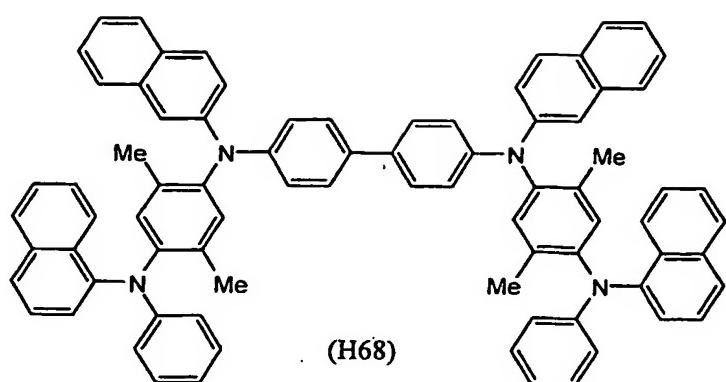


(H66)

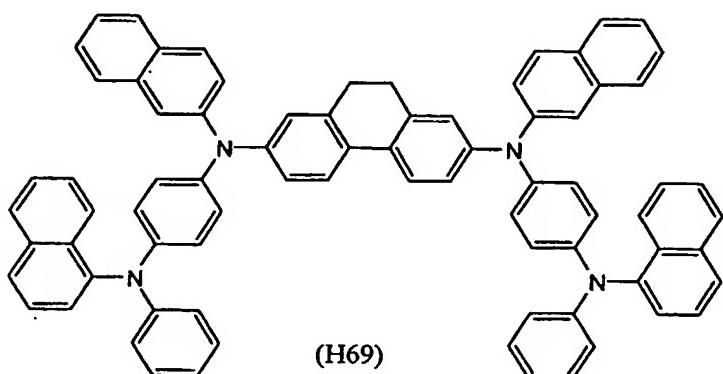


(H67)

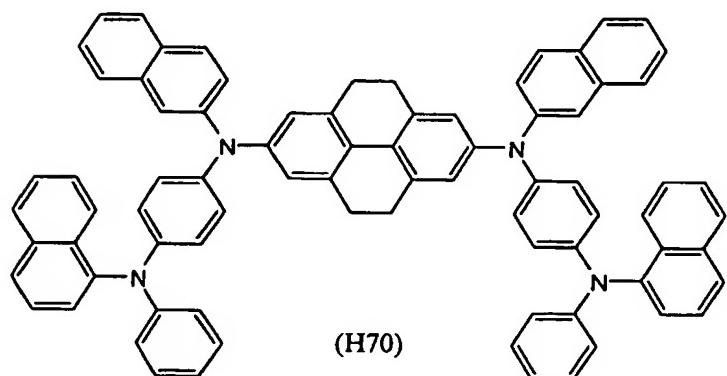
【化21】



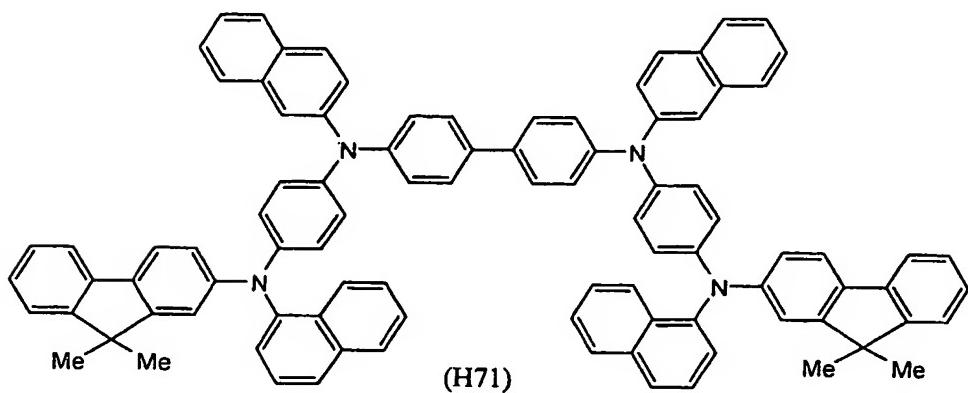
(H68)



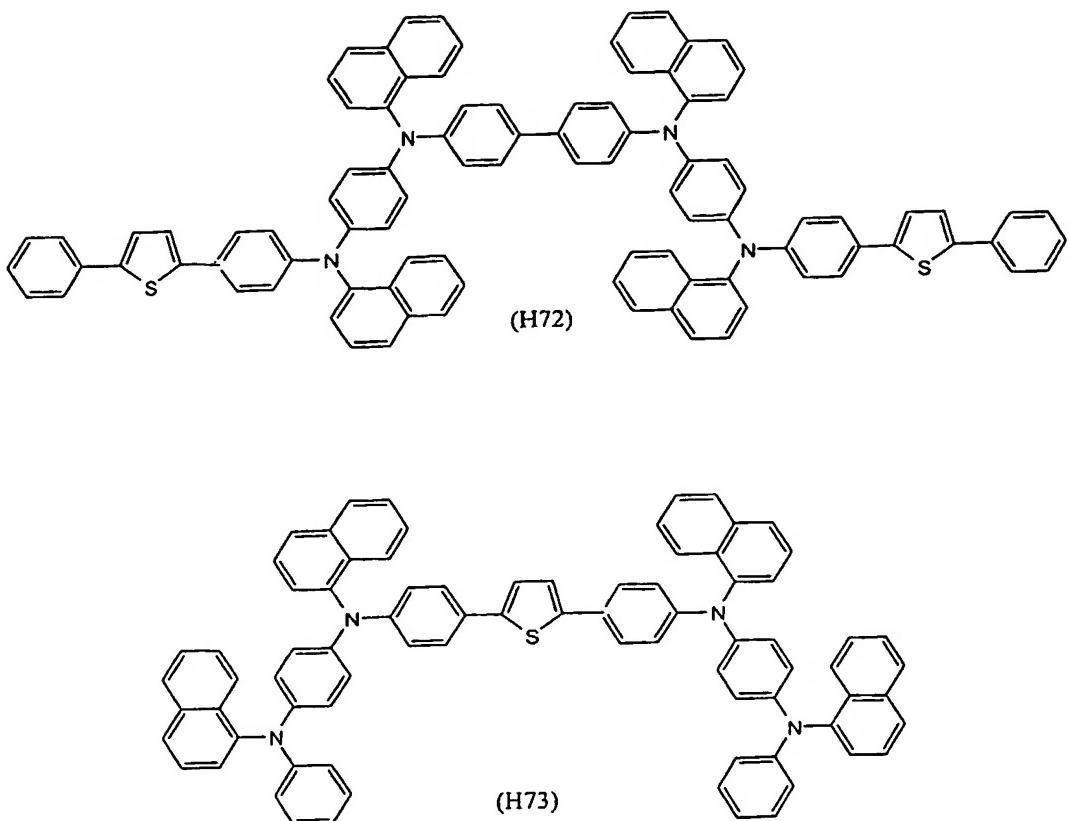
(H69)



(H70)



(H71)



次に、本発明の有機EL素子について説明する。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する。

本発明の有機EL素子は、前記有機薄膜層が正孔輸送帯域を有し、該正孔輸送帯域が、本発明の芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有すると好ましく、また、前記有機薄膜層が正孔注入層を有し、該正孔注入層が、本発明の芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有するとさらに好ましい。

以下、本発明の有機EL素子の素子構成について説明する。

(1) 有機EL素子の構成

本発明の有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極／発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- (5) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- (7) 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
- (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- (9) 陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (10) 陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (11) 陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (12) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極
- (13) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極

などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常(8)の構成が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の芳香族アミン誘導体は、有機EL素子の発光帯域又は正孔輸送帯域に用いることができ、好ましくは正孔輸送帯域、特に好ましくは正孔輸送層に用いることにより、低電圧で高い発光効率、長寿命を維持しつつ、高温下でも青色発光が可能な有機EL素子を得ることができる。

本発明の芳香族アミン誘導体を、発光帯域又は正孔輸送帯域に含有させる量としては、30～100モル%が好ましい。

(2) 透光性基板

本発明の有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板

は有機EL素子を支持する基板であり、400～700 nmの可視領域の光の透過率が50%以上で平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミニノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルファン等を挙げることができる。

(3) 陽極

本発明の有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する機能を有するものであり、4.5 eV以上の仕事関数を有することが効果的である。本発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金（ITO）、酸化錫（NES A）、金、銀、白金、銅等が挙げられる。

陽極は、これらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

(4) 発光層

有機EL素子の発光層は以下①～③の機能を併せ持つものである。

- ①注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能
- ②輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能
- ③発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく

、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンドルコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の接着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンドルコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により発光層に本発明の芳香族アミン誘導体からなる発光材料以外の他の公知の発光材料を含有させてもよく、また、本発明の芳香族アミン誘導体からなる発光材料を含む発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層してもよい。

（5）正孔注入・輸送層（正孔輸送帯域）

正孔注入・輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常 5.5 eV 以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ であれば好ましい。

本発明の芳香族アミン誘導体を正孔輸送帯域に用いる場合、本発明の芳香族アミン誘導体単独で正孔注入、輸送層を形成してもよく、他の材料と混合して用いてもよい。

本発明の芳香族アミン誘導体と混合して正孔注入、輸送層を形成する材料とし

ては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

具体例としては、トリアゾール誘導体（米国特許3, 112, 197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3, 189, 447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体（米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリールアミン誘導体（米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細

書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書等に開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。

正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリニン化合物(特開昭63-2956965号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

また、米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環

を分子内に有する、例えば、4, 4' - ビス (N- (1-ナフチル) - N-フェニルアミノ) ビフェニル (以下NPDと略記する) 、また特開平4-30868号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4" - トリス (N- (3-メチルフェニル) - N-フェニルアミノ) トリフェニルアミン (以下MTDATAと略記する) 等を挙げることができる。

さらに、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリディン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

正孔注入・輸送層は本発明の芳香族アミン誘導体を、例えば、真空蒸着法、スピニコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入・輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm～5μmである。この正孔注入・輸送層は、正孔輸送帯域に本発明の芳香族アミン誘導体を含有していれば、上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよく、前記正孔注入・輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入・輸送層を積層したものであってもよい。

また、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層として有機半導体層を設けてもよく、 10^{-10} S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

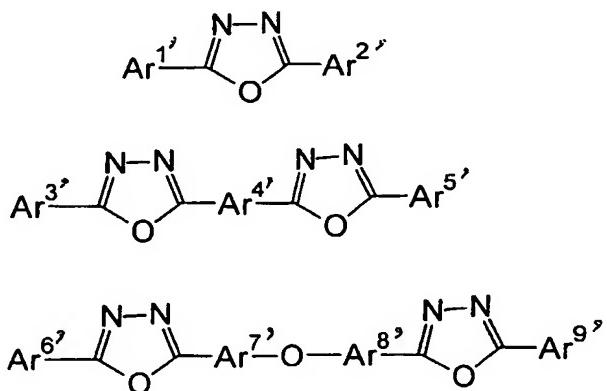
(6) 電子注入層

電子注入層・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、また、付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着性がよい材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料

としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体が好適である。

この8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシン（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられ、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）を電子注入材料として用いることができる。

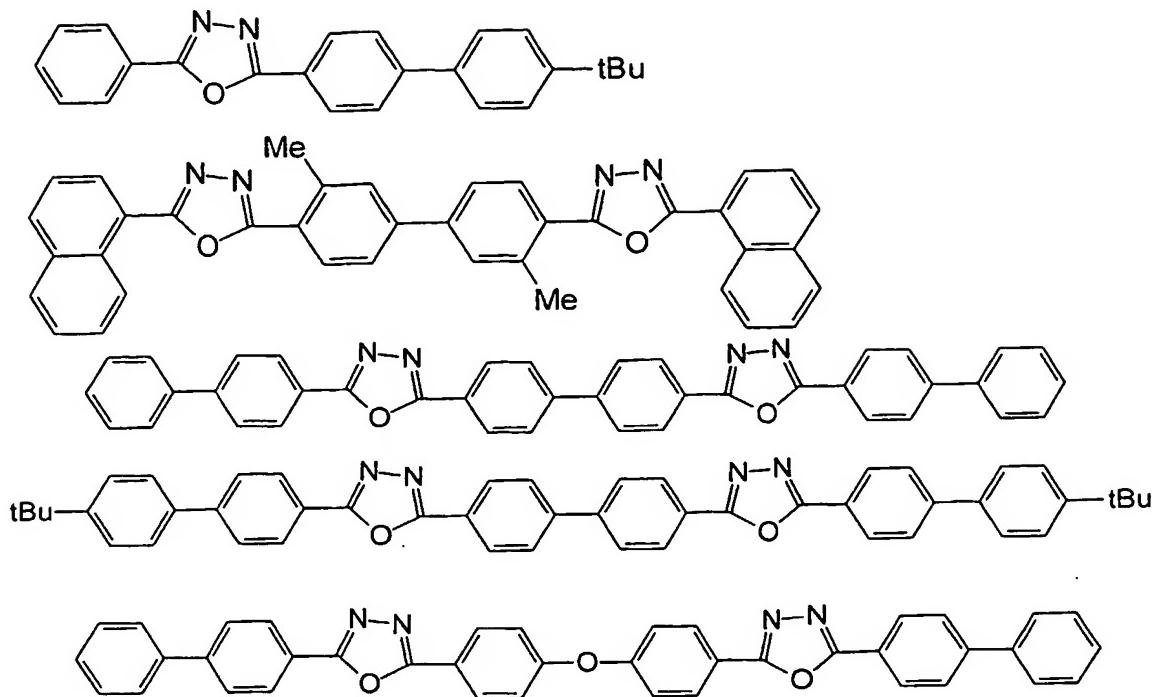
また、オキサジアゾール誘導体としては、以下の一般式で表される電子伝達化合物が挙げられる。



（式中Ar^{1'}，Ar^{2'}，Ar^{3'}，Ar^{5'}，Ar^{6'}，Ar^{9'}はそれぞれ置換もしくは無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なっていてもよい。また、Ar^{4'}，Ar^{7'}，Ar^{8'}は置換もしくは無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なっていてもよい）

ここでアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられ、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

この電子伝達性化合物の具体例としては下記のものを挙げることができる。



また、本発明の有機EL素子は、電子を輸送する領域又は陰極と有機薄膜層の界面領域に、還元性ドーパントを含有していてもよい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

好みしい還元性ドーパントの具体例としては、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）及びCs（仕事関数：1.95 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0～2.5 eV）、及びBa（仕事関数：2.52 eV）からなる群から選択される少なくと

も一つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又はCsであり、最も好ましのはCsである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組合せも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRb又はCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせて含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

本発明の有機EL素子は、陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けてもよい。これにより、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイト、アルカリ土類金属カルコゲナイト、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイト等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができるために好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイトとしては、例えば、Li₂O、LiO、Na₂S、Na₂Se及びNaOが挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイトとしては、例えば、CaO、BaO、SrO、BeO、BaS及びCaSeが挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、LiF、NaF、KF、LiCl、KCl及びNaCl等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、CaF₂、BaF₂、SrF₂、MgF₂及びBeF₂といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

また、電子輸送層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及びZnの少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイト、アルカリ土類金属カルコゲナイト、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

(7) 陰極

陰極としては、電子輸送層又は発光層に電子を注入するため、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成することにより、作製することができる。

ここで発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。

また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10 nm~1 μm、好ましくは50~200 nmである。

(8) 絶縁層

有機EL素子は超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一対の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては例えば酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられ、これらの混合物や積層物を用いてもよい。

(9) 有機EL素子の製造方法

以上例示した材料及び形成方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入・輸送層、及び必要に応じて電子注入・輸送層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機EL素子を作製することができる。また陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

以下、透光性基板上に陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例を記載する。

まず、適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極を作製する。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度 $50 \sim 450^\circ\text{C}$ 、真空度 $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ torr}$ 、蒸着速度 $0.01 \sim 50 \text{ nm}/\text{秒}$ 、基板温度 $-50 \sim 300^\circ\text{C}$ 、膜厚 $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

次に、正孔注入層上に発光層を設ける発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピンドルコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく

、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

本発明の芳香族アミン誘導体は、発光帯域や正孔輸送帯域のいずれの層に含有させるかによって異なるが、真空蒸着法を用いる場合は他の材料との共蒸着をすることができる。また、スピンドルコート法を用いる場合は、他の材料と混合することによって含有させることができる。

最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。

陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためにには真空蒸着法が好ましい。

この有機EL素子の作製は一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

本発明の有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されない。従来公知の真空蒸着法、スピンドルコート法等による形成方法を用いることができる。本発明の有機EL素子に用いる、前記一般式（1）で示される化合物を含有する有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法（MBE法）あるいは溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピンドルコート法、キャスティング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

本発明の有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1μmの範囲が好ましい。

なお、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、5～40Vの電圧を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合には陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

合成例1（2-ヨードナフタレン）の合成

削り状マグネシウム14g（東京化成社製）、乾燥蒸留したTHF 230ミリリットルを50°Cに加熱攪拌しながら、少量のヨウ素（東京化成社製）を加えてマグネシウムを活性化した後、この中に2-ブロモナフタレン105g（東京化成社製）を乾燥蒸留したTHF 1リットルに溶解した溶液を1時間かけて滴下した。

滴下終了後、50°Cで2時間攪拌し、-10°Cに冷却した後、250gのヨウ素を少しづつ加え、室温に戻した後、2時間攪拌を続けた。

この反応液に水100ミリリットルを加え、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を苛性ソーダ水溶液で抽出し、水層をヘキサンで洗浄後、塩酸で酸性にしてから酢酸エチルで抽出、減圧下で濃縮後、得られた粘性液体を再度苛性ソーダ水溶液に溶解し、酸析して82gの2-ヨードナフタレンを得た。

合成例2（9-ヨードフェナスレン）の合成

削り状マグネシウム14g（東京化成社製）、乾燥蒸留したTHF 230ミリリットルを50°Cに加熱攪拌しながら、少量のヨウ素（東京化成社製）を加えてマグネシウムを活性化した後、この中に9-ブロモフェナスレン129g（東京化成社製）を乾燥蒸留したTHF 1リットルに溶解した溶液を1時間かけて滴下した。

滴下終了後、50°Cで2時間攪拌し、-10°Cに冷却した後、250gのヨウ素を少しづつ加え、室温に戻した後、2時間攪拌を続けた。

この反応液に水100 ミリリットルを加え、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を苛性ソーダ水溶液で抽出し、水層をヘキサンで洗浄後、塩酸で酸性にしてから酢酸エチルで抽出、減圧下で濃縮後、得られた粘性液体を再度苛性ソーダ水溶液に溶解し、酸析して91g の9-ヨードフェナンスレンを得た。

合成例3 (N, N' -ビス(ナフト-1-イル)-4, 4' -ベンジジン(A1)) の合成

アルゴン気流下、N, N' -ジアセチル-4, 4' -ベンジジン100g (東京化成社製)、1-ヨードナフタレン282g (東京化成社製)、無水炭酸カリウム204g (東京化成社製)、銅粉4.7g (広島和光社製) 及びデカリン750 ミリリットルを入れ、190 °Cにて3日間反応した。

冷却後、トルエン2リットルを加え、不溶分を濾取した。濾取したものをクロロホルム4.5リットルに溶解し、不溶分を濾別後、活性炭処理し、減圧濃縮した。濃縮途中でスラリー状になったところでアセトン3リットルを加え、析出した結晶を濾過、乾燥した。

これをエチレングリコール2リットル、水20ミリリットルに懸濁し、85%水酸化カリウム水溶液110gを添加後、120 °Cで12時間反応した。

室温まで放冷した後、水4リットルに反応液を注入し、活性炭処理後、減圧濃縮し、スラリー状になったところでアセトンを加え、析出した結晶を濾取し、乾燥後、108gのN, N' -ビス(ナフト-1-イル)-4, 4' -ベンジジン(A1)を得た。

合成例4 (N, N' -ビス(ナフト-2-イル)-4, 4' -ベンジジン(A2)) の合成

アルゴン気流下、N, N' -ジアセチル-4, 4' -ベンジジン100g (東京化成社製)、2-ヨードナフタレン282g、無水炭酸カリウム204g (東京化成社製)、銅粉4.7g (広島和光社製) 及びデカリン750 ミリリットルを入れ、190 °Cにて3日間反応した。

冷却後、トルエン 2 リットルを加え、不溶分を濾取した。濾取したものをクロロホルム 4.5 リットルに溶解し、不溶分を濾別後、活性炭処理し、減圧濃縮した。濃縮途中でスラリー状になったところでアセトン 3 リットルを加え、析出した結晶を濾過、乾燥した。

これをエチレングリコール 2 リットル、水 20ミリリットルに懸濁し、85%水酸化カリウム水溶液 110g を添加後、120 °C で 12 時間反応した。

室温まで放冷した後、水 4 リットルに反応液を注入し、活性炭処理後、減圧濃縮し、スラリー状になったところでアセトンを加え、析出した結晶を濾取し、乾燥後、104g の N, N' - ビス (ナフート-2-イル) - 4, 4' - ベンジジン (A 2) を得た。

合成例 5 (N, N' - ビス (フェナント-9-イル) - 4, 4' - ベンジジン (A 3)) の合成

アルゴン気流下、N, N' - ジアセチル - 4, 4' - ベンジジン 100g (東京化成社製)、9 - ヨードフェナンスレン 337g、無水炭酸カリウム 204g (東京化成社製)、銅粉 4.7g (広島和光社製) 及びデカリン 750 ミリリットルを入れ、190 °C にて 3 日間反応した。

冷却後、トルエン 2 リットルを加え、不溶分を濾取した。濾取したものをクロロホルム 4.5 リットルに溶解し、不溶分を濾別後、活性炭処理し、減圧濃縮した。濃縮途中でスラリー状になったところでアセトン 3 リットルを加え、析出した結晶を濾過、乾燥した。

これをエチレングリコール 2 リットル、水 20ミリリットルに懸濁し、85%水酸化カリウム水溶液 110g を添加後、120 °C で 12 時間反応した。

室温まで放冷した後、水 4 リットルに反応液を注入し、活性炭処理後、減圧濃縮し、スラリー状になったところでアセトンを加え、析出した結晶を濾取し、乾燥後、116g の N, N' - ビス (フェナント-9-イル) - 4, 4' - ベンジジン (A 3) を得た。

合成例 6 (4-ブロモジフェニルアミン (A 4)) の合成

アルゴン気流下、アセトアニリド100g (広島和光社製) 、4-ブロモヨードベンゼン314g、無水炭酸カリウム110g (東京化成社製) 、銅粉4.7g (広島和光社製) 及びデカリン750 ミリリットルを入れ、190 ℃にて3日間反応した。

冷却後、トルエン2リットルを加え、不溶分を濾取した。濾取したものをクロロホルム4.5 リットルに溶解し、不溶分を濾別後、活性炭処理し、減圧濃縮した。濃縮途中でスラリー状になったところでアセトン3リットルを加え、析出した結晶を濾過、乾燥した。

これをエチレングリコール2リットル、水20ミリリットルに懸濁し、85%水酸化カリウム水溶液110gを添加後、120 ℃で12時間反応した。

室温まで放冷した後、水4リットルに反応液を注入し、活性炭処理後、減圧濃縮し、スラリー状になったところでアセトンを加え、析出した結晶を濾取し、乾燥後、96g の4-ブロモジフェニルアミン (A 4) を得た。

合成例 7 (N-(4-ブロモフェニル)-N-フェニル-1-ナフチルアミン (B 1)) の合成

アルゴン気流下、N-フェニル-1-ナフチルアミン259g (東京化成社製) 、1, 4-ジブロモベンゼン279g (東京化成社製) 、ナトリウムt-ブトキシド136g (東京化成社製) 、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド17g (東京化成社製) 及びキシレン4.6 リットルを混合し、130 ℃で12時間攪拌した。

反応液に水を添加し、セライト濾過した後、トルエンで分液した。油層を減圧濃縮し、結晶を得た。これをカラム精製後、トルエンに溶解し、ヘキサンを加えて再沈殿させ、濾取した後、乾燥したところ、135gのN-(4-ブロモフェニル)-N-フェニル-1-ナフチルアミン (B 1) が得られた。

合成例 8 (N-(4-ブロモフェニル)-N-フェニル-2-ナフチルアミン (B 2)) の合成

アルゴン気流下、N-フェニル-2-ナフチルアミン259g（東京化成社製）、1,4-ジプロモベンゼン279g（東京化成社製）、ナトリウムt-ブトキシド136g（東京化成社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロリド17g（東京化成社製）及びキシレン4.6リットルを混合し、130℃で12時間攪拌した。

反応液に水を添加し、セライト濾過した後、トルエンで分液した。油層を減圧濃縮し、結晶を得た。これをカラム精製後、トルエンに溶解し、ヘキサンを加えて再沈殿させ、濾取した後、乾燥したところ、145gのN-(4-ブロモフェニル)-N-フェニル-2-ナフチルアミン（B2）が得られた。

合成例9（N-(4-ブロモフェニル)-N-フェニル-9-アミノフェナンスレン（B3））の合成

アルゴン気流下、4-ブロモフェニルアミン（A4）73g、9-ヨードフェナンスレン135g、ナトリウムt-ブトキシド34g（東京化成社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロリド4g（東京化成社製）及びキシレン1.5リットルを混合し、130℃で12時間攪拌した。

反応液に水を添加し、セライト濾過した後、トルエンで分液した。油層を減圧濃縮し、結晶を得た。これをカラム精製後、トルエンに溶解し、ヘキサンを加えて再沈殿させ、濾取した後、乾燥したところ、82gのN-(4-ブロモフェニル)-N-フェニル-9-アミノフェナンスレン（B3）が得られた。

合成例10（N,N-ジ（ナフト-1-イル）-4-ブロモアニリン（B4））の合成

アルゴン気流下、4-ブロモアニリン50g（東京化成社製）、1-ヨードナフタレン221g（東京化成社製）、ナトリウムt-ブトキシド84g（東京化成社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロリド11g（東京化成社製）及びキシレン4.5リットルを混合し、130℃で12時間攪拌した。

反応液に水を添加し、セライト濾過した後、トルエンで分液した。油層を減圧

濃縮し、結晶を得た。これをカラム精製後、トルエンに溶解し、ヘキサンを加えて再沈殿させ、濾取した後、乾燥したところ、90g の N, N-ジ(ナフトー1-イル)-4-ブロモアニリン (B 4) が得られた。

合成例 1 1 (N, N-ジ(ナフトー2-イル)-4-ブロモアニリン (B 5)) の合成

アルゴン気流下、4-ブロモアニリン50g (東京化成社製)、2-ヨードナフタレン221g、ナトリウム t-ブトキシド84g (東京化成社製)、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド11g (東京化成社製) 及びキシレン4.5リットルを混合し、130 °Cで12時間攪拌した。

反応液に水を添加し、セライト濾過した後、トルエンで分液した。油層を減圧濃縮し、結晶を得た。これをカラム精製後、トルエンに溶解し、ヘキサンを加えて再沈殿させ、濾取した後、乾燥したところ、84g の N, N-ジ(ナフトー2-イル)-4-ブロモアニリン (B 5) が得られた。

合成例 1 2 (N, N-ジ(フェナントー9-イル)-4-ブロモアニリン (B 6)) の合成

アルゴン気流下、4-ブロモアニリン50g (東京化成社製)、9-ヨードフェナントレン265g、ナトリウム t-ブトキシド84g (東京化成社製)、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド11g (東京化成社製) 及びキシレン4.5リットルを混合し、130 °Cで12時間攪拌した。

反応液に水を添加し、セライト濾過した後、トルエンで分液した。油層を減圧濃縮し、結晶を得た。これをカラム精製後、トルエンに溶解し、ヘキサンを加えて再沈殿させ、濾取した後、乾燥したところ、101gの N, N-ジ(フェナントー9-イル)-4-ブロモアニリン (B 6) が得られた。

合成例 1 3 (N-(4-ブロモフェニル)-N-(ナフトー2-イル)-1-ナフチルアミン (B 7)) の合成

アルゴン気流下、2-アミノナフタレン100g (アルドリッヂ社製)、1-ヨー

ドナフタレン210g（東京化成社製）、無水炭酸カリウム204g（東京化成社製）、銅粉4.7g（広島和光社製）及びデカリン750ミリリットルを入れ、190℃にて3日間反応した。

冷却後、トルエン2リットルを加え、不溶分を濾取した。濾取したものをクロロホルム4.5リットルに溶解し、不溶分を濾別後、活性炭処理し、減圧濃縮した。濃縮途中でスラリー状になったところでアセトン3リットルを加え、析出した結晶を濾過し、これをカラム精製した。

アルゴン気流下、得られた粉末、4-ブロモヨードベンゼン200g（東京化成社製）、無水炭酸カリウム204g（東京化成社製）、銅粉4.7g（広島和光社製）及びデカリン750ミリリットルを入れ、190℃にて3日間反応した。

冷却後、トルエン2リットルを加え、不溶分を濾取した。濾取したものをクロロホルム4.5リットルに溶解し、不溶分を濾別後、活性炭処理し、減圧濃縮した。濃縮途中でスラリー状になったところでアセトン3リットルを加え、析出した結晶を濾過し、これをカラム精製し、トルエンに溶解し、ヘキサンを加えて再沈殿させ、濾取した後、乾燥したところ、68gのN-(4-ブロモフェニル)-N-(ナフト-2-イル)-1-ナフチルアミン（B7）が得られた。

合成例14 (N-(4-ブロモフェニル)-N-(フェナント-9-イル)-1-ナフチルアミン（B8）) の合成

アルゴン気流下、1-アミノナフタレン100g（アルドリッヂ社製）、9-ヨードフェナ NSレン255g、無水炭酸カリウム204g（東京化成社製）、銅粉4.7g（広島和光社製）及びデカリン750ミリリットルを入れ、190℃にて3日間反応した。

冷却後、トルエン2リットルを加え、不溶分を濾取した。濾取したものをクロロホルム4.5リットルに溶解し、不溶分を濾別後、活性炭処理し、減圧濃縮した。濃縮途中でスラリー状になったところでアセトン3リットルを加え、析出した結晶を濾過し、これをカラム精製した。

アルゴン気流下、得られた粉末、4-ブロモヨードベンゼン200g（東京化成社製）、無水炭酸カリウム204g（東京化成社製）、銅粉4.7g（広島和光社製）及びデカリン750ミリリットルを入れ、190℃にて3日間反応した。

冷却後、トルエン2リットルを加え、不溶分を濾取した。濾取したものをクロロホルム4.5リットルに溶解し、不溶分を濾別後、活性炭処理し、減圧濃縮した。濃縮途中でスラリー状になったところでアセトン3リットルを加え、析出した結晶を濾過し、これをカラム精製し、トルエンに溶解し、ヘキサンを加えて再沈殿させ、濾取した後、乾燥したところ、64gのN-(4-ブロモフェニル)-N-(フェナント-9-イル)-1-ナフチルアミン（B8）が得られた。

合成例15（N-(4-ブロモフェニル)-N-(フェナント-9-イル)-2-ナフチルアミン（B9））の合成

アルゴン気流下、2-アミノナフタレン100g（アルドリッヂ社製）、9-ヨードフェナ NSレン255g、無水炭酸カリウム204g（東京化成社製）、銅粉4.7g（広島和光社製）及びデカリン750ミリリットルを入れ、190℃にて3日間反応した。

冷却後、トルエン2リットルを加え、不溶分を濾取した。濾取したものをクロロホルム4.5リットルに溶解し、不溶分を濾別後、活性炭処理し、減圧濃縮した。濃縮途中でスラリー状になったところでアセトン3リットルを加え、析出した結晶を濾過し、これをカラム精製した。

アルゴン気流下、得られた粉末、4-ブロモヨードベンゼン200g（東京化成社製）、無水炭酸カリウム204g（東京化成社製）、銅粉4.7g（広島和光社製）及びデカリン750ミリリットルを入れ、190℃にて3日間反応した。

冷却後、トルエン2リットルを加え、不溶分を濾取した。濾取したものをクロロホルム4.5リットルに溶解し、不溶分を濾別後、活性炭処理し、減圧濃縮した。濃縮途中でスラリー状になったところでアセトン3リットルを加え、析出した結晶を濾過し、これをカラム精製し、トルエンに溶解し、ヘキサンを加えて再沈

殿させ、濾取した後、乾燥したところ、66g の N-(4-ブロモフェニル)-N-(フェナント-9-イル)-2-ナフチルアミン (B 9) が得られた。

合成例 16 (4-ブロモトリフェニルアミン (B 10)) の合成

トリフェニルアミン20g (東京化成社製) のクロロホルム溶液に、臭素15g (広島和光社製) とクロロホルム100 ミリリットルの溶液を0℃で15分かけて滴下した。その後室温で30分間攪拌した。

反応液を水500 ミリリットル、飽和重炭酸ナトリウム水溶液500 ミリリットル、チオ硫酸ナトリウム水溶液500 ミリリットル及び水500 ミリリットルで順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。粗生成物を再結晶して、19g の 4-ブロモトリフェニルアミン (B 10) を得た。

実施例 1 (化合物 (H 1) の合成)

アルゴン気流下、化合物 (A 1) 10g、化合物 (B 1) 21g、t-ブトキシナトリウム6g (広島和光社製)、ビス(トリフェニルホスフィン) 塩化パラジウム (II) 1g (東京化成社製) 及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 ℃にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、16 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D-M S (フィールドディソープションマススペクトル) を測定したところ、 $C_{16}H_{54}N_4 = 1022$ に対し、m/z=1023のピークが得られたので、これを目的化合物 (H 1) と同定した。

実施例 2 (化合物 (H 2) の合成)

アルゴン気流下、化合物 (A 1) 10g、化合物 (B 4) 24g、t-ブトキシナトリウム6g (広島和光社製)、ビス(トリフェニルホスフィン) 塩化パラジウム (II) 1g (東京化成社製) 及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 ℃にて24

時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、18gの淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{84}H_{58}N_4 = 1122$ に対し、m/z=1123のピークが得られたので、これを目的化合物（H 2）と同定した。

実施例3（化合物（H 3）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 1）10g、化合物（B 2）21g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II）1g（東京化成社製）及びキシレン500ミリリットルを入れ、130℃にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、18gの淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{78}H_{54}N_4 = 1022$ に対し、m/z=1023のピークが得られたので、これを目的化合物（H 3）と同定した。

実施例4（化合物（H 4）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 1）10g、化合物（B 7）24g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II）1g（東京化成社製）及びキシレン500ミリリットルを入れ、130℃にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥し

たところ、18 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末について F D - M S を測定したところ、 $C_{84}H_{58}N_4 = 1122$ に対し、 $m/z=1123$ のピークが得られたので、これを目的化合物（H 4）と同定した。

実施例 5（化合物（H 5）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 1） 10g、化合物（B 5） 24g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II） 1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °C にて 24 時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、15 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末について F D - M S を測定したところ、 $C_{84}H_{58}N_4 = 1122$ に対し、 $m/z=1123$ のピークが得られたので、これを目的化合物（H 5）と同定した。

実施例 6（化合物（H 6）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 1） 10g、化合物（B 3） 24g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II） 1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °C にて24 時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、16 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末について F D - M S を測定したところ、 $C_{84}H_{58}N_4 = 1122$ に対し、 $m/z=1123$ のピークが得られたので、これを目的化合物（H 6）と同定した。

実施例 7（化合物（H 7）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 1） 10g、化合物（B 8） 27g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II） 1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °Cにて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、17 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{92}H_{62}N_4 = 1222$ に対し、m/z=1223のピークが得られたので、これを目的化合物（H 7）と同定した。

実施例 8（化合物（H 8）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 1） 10g、化合物（B 9） 27g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II） 1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °Cにて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、19 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{92}H_{62}N_4 = 1222$ に対し、m/z=1223のピークが得られたので、これを目的化合物（H 8）と同定した。

実施例 9（化合物（H 9）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 1） 10g、化合物（B 6） 30g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II） 1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °Cにて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、14 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{100}H_{66}N_4 = 1322$ に対し、m/z=1323のピークが得られたので、これを目的化合物（H 9）と同定した。

実施例10（化合物（H 10）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 2） 10g、化合物（B 1） 21g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II） 1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °Cにて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、20 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{76}H_{54}N_4 = 1022$ に対し、m/z=1023のピークが得られたので、これを目的化合物（H 10）と同定した。

実施例11（化合物（H 11）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 2） 10g、化合物（B 4） 24g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II） 1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °Cにて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得ら

れた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、17 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{84}H_{58}N_4 = 1122$ に対し、 $m/z=1123$ のピークが得られたので、これを目的化合物（H 1 1）と同定した。

実施例 1 2（化合物（H 1 2）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 2） 10g、化合物（B 2） 21g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II） 1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 ℃にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、19 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{78}H_{54}N_4 = 1022$ に対し、 $m/z=1023$ のピークが得られたので、これを目的化合物（H 1 2）と同定した。

実施例 1 3（化合物（H 1 3）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 2） 10g、化合物（B 7） 24g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II） 1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 ℃にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、21 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてFD-MSを測定したところ、 $C_{84}H_{58}N_4 = 1122$ に対し、 $m/z=1123$ のピークが得られたので、これを目的化合物（H13）と同定した。

実施例14（化合物（H14）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A2）10g、化合物（B5）24g、*t*-ブロトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II）1g（東京化成社製）及びキシレン500ミリリットルを入れ、130℃にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、18gの淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてFD-MSを測定したところ、 $C_{84}H_{58}N_4 = 1122$ に対し、 $m/z=1123$ のピークが得られたので、これを目的化合物（H14）と同定した。

実施例15（化合物（H15）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A2）10g、化合物（B3）24g、*t*-ブロトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II）1g（東京化成社製）及びキシレン500ミリリットルを入れ、130℃にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、17gの淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてFD-MSを測定したところ、 $C_{84}H_{58}N_4 = 1122$ に対し、 $m/z=1123$ のピークが得られたので、これを目的化合物（H15）と同定した。

実施例 1 6 (化合物 (H 1 6) の合成)

アルゴン気流下、化合物 (A 2) 10g、化合物 (B 8) 27g、t-ブトキシナトリウム6g (広島和光社製)、ビス (トリフェニルホスフィン) 塩化パラジウム (II) 1g (東京化成社製) 及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °C にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、17 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末について F D - M S を測定したところ、 $C_{92}H_{62}N_4 = 1222$ に対し、 $m/z=1223$ のピークが得られたので、これを目的化合物 (H 1 6) と同定した

実施例 1 7 (化合物 (H 1 7) の合成)

アルゴン気流下、化合物 (A 2) 10g、化合物 (B 9) 27g、t-ブトキシナトリウム6g (広島和光社製)、ビス (トリフェニルホスフィン) 塩化パラジウム (II) 1g (東京化成社製) 及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °C にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、16 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末について F D - M S を測定したところ、 $C_{92}H_{62}N_4 = 1222$ に対し、 $m/z=1223$ のピークが得られたので、これを目的化合物 (H 1 7) と同定した

実施例 1 8 (化合物 (H 1 8) の合成)

アルゴン気流下、化合物（A 2） 10g、化合物（B 6） 30g、t-ブロキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II）1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 ℃にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、19 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{100}H_{66}N_4 = 1322$ に対し、m/z=1323のピークが得られたので、これを目的化合物（H 18）と同定した。

実施例 19（化合物（H 19）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 3） 10g、化合物（B 1） 21g、t-ブロキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II）1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 ℃にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、17 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{84}H_{58}N_4 = 1122$ に対し、m/z=1123のピークが得られたので、これを目的化合物（H 19）と同定した。

実施例 20（化合物（H 20）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 3） 10g、化合物（B 4） 24g、t-ブロキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム

(II) 1g (東京化成社製) 及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °Cにて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、22g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{92}H_{62}N_4 = 1222$ に対し、m/z=1223のピークが得られたので、これを目的化合物 (H 2 0) と同定した。

実施例 2 1 (化合物 (H 2 1) の合成)

アルゴン気流下、化合物 (A 3) 10g、化合物 (B 2) 21g、t - ブトキシナトリウム6g (広島和光社製) 、ビス (トリフェニルホスフィン) 塩化パラジウム (II) 1g (東京化成社製) 及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °Cにて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、20g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{84}H_{58}N_4 = 1122$ に対し、m/z=1123のピークが得られたので、これを目的化合物 (H 2 1) と同定した。

実施例 2 2 (化合物 (H 2 2) の合成)

アルゴン気流下、化合物 (A 3) 10g、化合物 (B 7) 24g、t - ブトキシナトリウム6g (広島和光社製) 、ビス (トリフェニルホスフィン) 塩化パラジウム (II) 1g (東京化成社製) 及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °Cにて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、18gの淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてFD-MSを測定したところ、 $C_{92}H_{62}N_4 = 1222$ に対し、m/z=1223のピークが得られたので、これを目的化合物（H22）と同定した。

実施例23（化合物（H23）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A3）10g、化合物（B5）24g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II）1g（東京化成社製）及びキシレン500ミリリットルを入れ、130℃にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、17gの淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてFD-MSを測定したところ、 $C_{92}H_{62}N_4 = 1222$ に対し、m/z=1223のピークが得られたので、これを目的化合物（H23）と同定した。

実施例24（化合物（H24）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A3）10g、化合物（B3）24g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II）1g（東京化成社製）及びキシレン500ミリリットルを入れ、130℃にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得ら

れた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、16 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{92}H_{62}N_4 = 1222$ に対し、m/z=1223のピークが得られたので、これを目的化合物（H 2 4）と同定した。

実施例 2 5（化合物（H 2 5）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 3） 10g、化合物（B 8） 27g、t - ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II） 1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °C にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、17 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M S を測定したところ、 $C_{100}H_{66}N_4 = 1322$ に対し、m/z=1323のピークが得られたので、これを目的化合物（H 2 5）と同定した。

実施例 2 6（化合物（H 2 6）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 3） 10g、化合物（B 9） 27g、t - ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II） 1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 °C にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、21 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M Sを測定したところ、 $C_{100}H_{66}N_4 = 1322$ に対し、m/z=1323のピークが得られたので、これを目的化合物（H 2 6）と同定した。

実施例 2 7（化合物（H 2 7）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 3） 10g、化合物（B 6） 30g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II） 1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 ℃にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、14 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M Sを測定したところ、 $C_{108}H_{70}N_4 = 1422$ に対し、m/z=1423のピークが得られたので、これを目的化合物（H 2 7）と同定した。

実施例 2 8（化合物（H 2 8）の合成）

アルゴン気流下、化合物（A 3） 10g、化合物（B 1 0） 20g、t-ブトキシナトリウム6g（広島和光社製）、ビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジウム（II） 1g（東京化成社製）及びキシレン500 ミリリットルを入れ、130 ℃にて24時間反応した。

冷却後、水1000ミリリットルを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、19 g の淡黄色粉末が得られた。

得られた粉末についてF D - M Sを測定したところ、 $C_{76}H_{54}N_4 = 1022$ に対し、m/z=1023のピークが得られたので、これを目的化合物（H 2 8）と同定した

実施例 29 (有機EL素子の製造)

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。

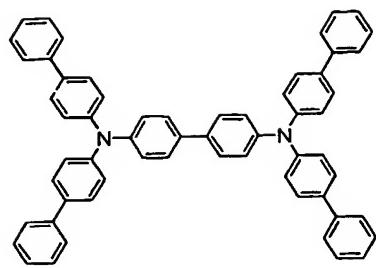
洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして正孔注入材料として前記化合物（H1）を膜厚60 nmに成膜した。この（H1）膜は、正孔注入層として機能する。

（H1）膜上に膜厚20 nmの下記N,N,N',N'-テトラ（4-ビフェニル）-ジアミノビフェニレン膜（以下、TBDDB膜）を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。

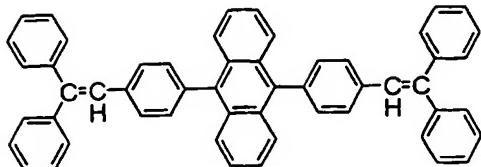
さらに、TBDDB膜上に、膜厚40 nmのEM1を蒸着し成膜した。同時に発光分子として、下記のスチリル基を有するアミン化合物D1を、EM1とD1の重量比が40:2になるように蒸着した。この膜は、発光層として機能する。

この膜上に膜厚10 nmの下記Alq膜を成膜した。これは、電子注入層として機能する。この後還元性ドーパントであるLi（Li源：サエスゲッター社製）とAlqを二元蒸着させ、電子注入層（陰極）としてAlq:Li膜（膜厚10 nm）を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。

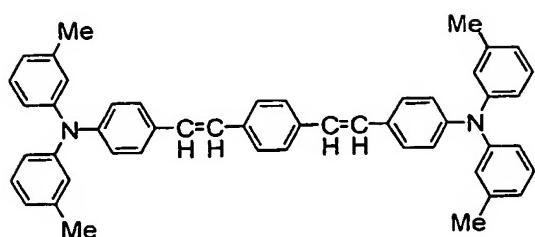
得られた有機EL素子について、1 mA/cm² の電流を流したときの電圧と発光効率を測定し、初期輝度1000nit、室温、DC定電流駆動での発光の半減寿命を測定した結果を表1に示す。さらに保存温度130 °Cにて100時間保存した後に通電した際の発光面の発光状態を観察した結果を表1に示す。



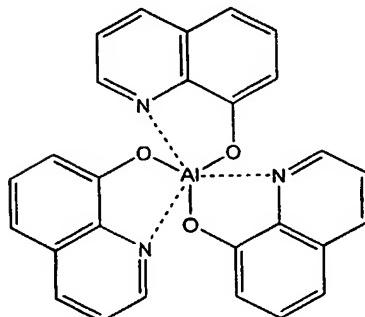
TBDB



EM1



D1



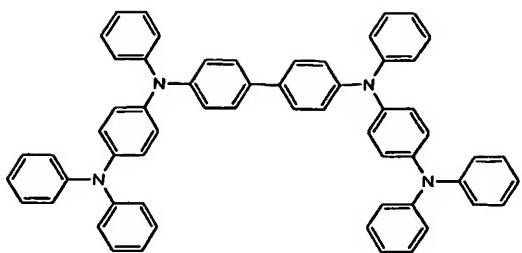
Alq

実施例 3 0 ～ 5 6（有機EL素子の製造）

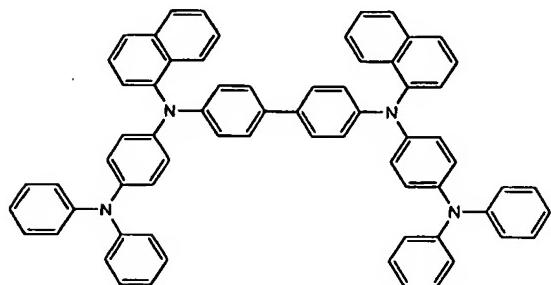
実施例 2 9において、化合物 (H 1) の代わりに、前記化合物 (H 2) ～ (H 2 8) をそれぞれ用いたこと以外は同様にして有機EL素子を作製し、同様にして、発光効率、半減寿命を測定し、高温保存後の発光面の発光状態を観察した。それらの結果を表 1 に示す。

比較例 1 ～ 3（有機EL素子の製造）

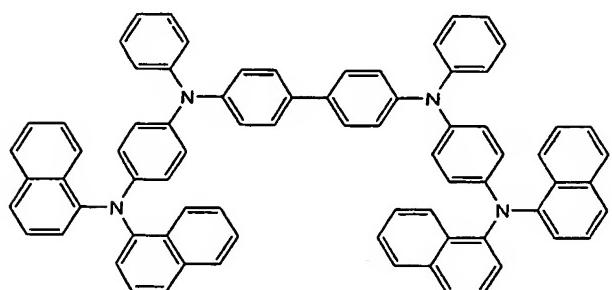
実施例 2 9において、化合物 (H 1) の代わりに、下記化合物 (H' 1) ～ (H' 3) をそれぞれ用いたこと以外は同様にして有機EL素子を作製し、同様にして、発光効率、半減寿命を測定し、高温保存後の発光面の発光状態を観察した。それらの結果を表 1 に示す。



(H' 1)



(H' 2)



(H' 3)

表 1

	正孔注入材料 の種類	電 壓 (V)	発光効率 (cd/A)	半減寿命 (時間)	130°C、100時間 保存後の発光状態
実施例29	H1	4.5	10.2	4,300	青色均一発光
実施例30	H2	4.6	10.2	4,100	青色均一発光
実施例31	H3	4.5	10.1	4,300	青色均一発光
実施例32	H4	4.5	10.2	4,000	青色均一発光
実施例33	H5	4.5	10.2	4,000	青色均一発光
実施例34	H6	4.6	10.0	4,100	青色均一発光
実施例35	H7	4.7	10.0	4,000	青色均一発光
実施例36	H8	4.7	10.1	4,000	青色均一発光
実施例37	H9	4.6	10.1	4,100	青色均一発光
実施例38	H10	4.5	10.3	4,200	青色均一発光
実施例39	H11	4.5	10.2	4,000	青色均一発光
実施例40	H12	4.6	10.2	4,000	青色均一発光
実施例41	H13	4.7	10.0	3,900	青色均一発光
実施例42	H14	4.7	10.1	3,900	青色均一発光
実施例43	H15	4.7	10.0	4,000	青色均一発光
実施例44	H16	4.6	10.0	4,000	青色均一発光
実施例45	H17	4.7	10.1	3,900	青色均一発光
実施例46	H18	4.7	10.2	3,900	青色均一発光
実施例47	H19	4.5	10.1	4,300	青色均一発光
実施例48	H20	4.5	10.2	4,100	青色均一発光
実施例49	H21	4.6	10.1	4,100	青色均一発光
実施例50	H22	4.5	10.1	4,000	青色均一発光
実施例51	H23	4.5	10.2	4,000	青色均一発光
実施例52	H24	4.6	10.1	4,000	青色均一発光
実施例53	H25	4.6	10.1	3,900	青色均一発光
実施例54	H26	4.7	10.0	3,900	青色均一発光
実施例55	H27	4.7	10.0	3,900	青色均一発光
実施例56	H28	4.5	10.1	4,400	青色均一発光
比較例1	H'1	5.1	9.4	1,800	緑色不均一発光
比較例2	H'2	4.8	10.0	4,000	緑色均一発光
比較例3	H'3	4.7	9.8	3,100	緑色均一発光

表1より、実施例29～56の本発明の芳香族アミンを正孔注入材料に用いた素子は、低電圧で高発光効率及び長寿命を維持しつつ、高温保存安定性に優れていた。これに対し、比較例1～3の素子の有機EL素子は、耐熱性に劣るため本来の青色発光が得られず、不均一な発光を生じたり、他の発光成分が混入して発光色が長波長化した。

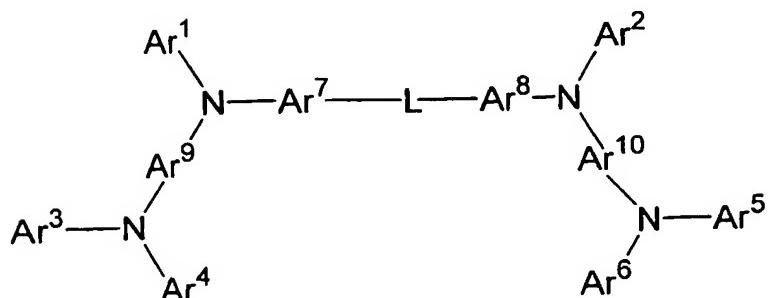
産業上の利用可能性

以上、詳細に説明したように、本発明の芳香族アミン誘導体及びそれを用いた

有機EL素子は、低電圧で高い発光効率、長寿命を維持しつつ、高温下でも青色発光が可能である。そのため、耐熱性及び高温保存安定性が要求される環境で用いる有機EL素子、例えば車載用の素子として極めて有用である。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体。



(1)

(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^2$ は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数 10 ~ 50 の縮合したアリール基、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^6$ は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 のアリール基、 $\text{Ar}^7 \sim \text{Ar}^{10}$ は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基であり、 Ar^7 と Ar^8 の置換基が環を形成してもよい。

しは、単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ~ 50 のヘテロアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキレン基又は置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 50 のアルキリデン基である。

ただし、①及び／又は②の条件を満たす。

① $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^6$ のうち少なくともひとつは、置換もしくは無置換の核炭素数 10 ~ 50 の縮合したアリール基。

② $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^2$ のうち少なくともひとつは、置換もしくは無置換の核炭素数 12 ~ 50 の縮合したアリール基。)

2. 正孔注入材料である請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体。

3. 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜

層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、請求項1に記載の芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

4. 前記有機薄膜層が正孔輸送帯域を有し、該正孔輸送帯域が、請求項1に記載の芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5. 前記有機薄膜層が正孔注入層を有し、該正孔注入層が、請求項1に記載の芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

6. 青色系発光する請求項3～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C211/58, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C211/58, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/14174 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 March, 2000 (16.03.00), Full text & JP 2000-309566 A & EP 1029909 A1	1-6
X	WO 98/30071 A1 (TDK Corp.), 09 July, 1998 (09.07.98), Full text & EP 891121 A1 & US 6344283 A	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
13 November, 2003 (13.11.03)Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (02.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12977

(With respect to scope of international search for claims 1-6)

The aromatic amine derivatives use of which in the organic electroluminescent element, which has a high luminescent efficiency even at a low voltage, retains a long life and is capable of emitting blue light even at high temperatures, has been demonstrated are limited to ones in which Ar¹ and Ar² each is naphthyl or phenanthryl, Ar³ to Ar⁷ each is phenyl, naphthyl, or phenanthryl, Ar⁷ to Ar¹⁰ each is 1,4-phenylene, and L is a single bond.

When knowledges of the related art (WO 00/14174 A1 and WO 98/30071 A1) are taken into account, it can be conceived that an aromatic amine derivative wherein L is alkylene, an ether bond, or arylene is also actually usable in the organic electroluminescent element.

However, the luminescence of an organic electroluminescent element is influenced by properties of the compound used, i.e., crystallizability, stability to heat, oxygen, water, etc., and property of forming a film (layer) on the electrode, and these performances vary depending on the chemical structure of the compound used (for example, presence or absence of a functional group and substitution positions of various groups) (Comparative Examples in the description show that use of different aryl groups results in a considerable difference in luminescent performance).

It cannot hence be conceived that any compound included in the aromatic amine derivatives of claim 1 has the same luminescent properties as the aromatic amine derivatives whose use is demonstrated in the description.

Consequently, the aromatic amine derivatives of claim 1 involve ones which are not sufficiently supported by the description.

An international search report was made with respect to only the following aromatic amine derivatives, which are thought to be sufficiently supported by the description, and the organic electroluminescent elements containing these.

<Aromatic amine derivatives in which Ar¹ and Ar² each is naphthyl or phenanthryl, Ar³ to Ar⁶ each is phenyl, naphthyl, or phenanthryl, Ar⁷ to Ar¹⁰ each is 1,4-phenylene, and L is a single bond, ether bond, arylene, or alkylene.>

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C07C211/58, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C07C211/58, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/14174 A1 (出光興産株式会社) 2000. 0 3. 16 全文 & JP 2000-309566 A & E P 1029909 A1	1-6
X	WO 98/30071 A1 (ティーディーケイ株式会社) 19 98. 07. 09 全文 & EP 891121 A1 & U S 6344283 A	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

吉住 和之

印

4H 9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

(請求の範囲 1 - 6 の国際調査の範囲について)

低電圧で高い発光効率、長寿命を維持しつつ、高温下でも青色発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子に使用できることが具体的に示されているのは、 $A_{r^1} \sim A_{r^2}$ がナフチル基、フェナントリル基であり、 $A_{r^3} \sim A_{r^7}$ がフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、 $A_{r^7} \sim A_{r^{10}}$ が 1, 4-フェニレン基、L が単結合のものだけである。

そして、従来の知見 (WO 00/14174 A1, WO 98/30071 A1) を参照すると、L がアルキレン基、エーテル結合、アリーレン基であるものも、有機エレクトロルミネッセンス素子に実際に使用できると推認することはできる。

しかしながら、有機エレクトロルミネッセンス素子における発光は、使用する化合物の結晶性、熱・酸素・水等に対する安定性、電極上における膜(層)形成性に影響され、これらの性能は、用いる化合物の化学構造(官能基の有無、各種の基の置換位置等)によって変化する(なお、明細書の比較例でもアリール基の違いにより発光性能は顕著に異なることが示されている)。

とすると、請求の範囲 1 の芳香族アミン誘導体に包含されるどのようなものも、明細書に具体的に使用できることが記載された芳香族アミン誘導体と同様の発光作用を有しているとは推認できない。

してみれば、請求の範囲 1 の芳香族アミン誘導体には、明細書により十分な裏付けがなされていないものが含まれていることになる。

国際調査報告は、明細書により十分な裏付けがなされているといえる以下の芳香族アミン誘導体、及びそれを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子についてだけ作成した。

< $A_{r^1} \sim A_{r^2}$ がナフチル基、フェナントリル基、 $A_{r^3} \sim A_{r^6}$ がフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、 $A_{r^7} \sim A_{r^{10}}$ が 1, 4-フェニレン基、そして L が単結合、エーテル結合、アリーレン基、アルキレン基である芳香族アミン誘導体。>